

جامعة الإخوة منتوري قسنطينة I
Frères Mentouri Constantine I University
Université Frères Mentouri Constantine I

République Algérienne Démocratique et populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

Université Frères MentouriConstantine I

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

N° d'ordre :46/D3C/2022

Série :10/Ch/2022

THÈSE

Pour l'obtention du grade de DOCTORAT LMD 3ème cycle

Option : Chimie Inorganique

THÈME

Étude de nouveaux matériaux hybrides dans les systèmes



Présentée Par : **Rima GHERIBI**

Soutenue le:06/07/2022

Devant le jury

Chaouki Boudaren

Président

Professeur à l'université des frères Mentouri – Constantine1

HocineMerazig

Rapporteur

Professeur à l'université des frères Mentouri - Constantine1

Abderrahim Benabbas

Examineur

Professeur à l'université Akli Mohand Oulhadj- Bouira

Djilali Mezaoui

Examineur

Professeur à l'université USTB HaouariBoumediane -Alger

Aouatef Cherouana

Examinatrice

Professeur à l'université des frères Mentouri – Constantine1

Mohamed Boudraa

Examineur

Professeur à l'université des frères Mentouri– Constantine1

Dédicace

Je dédie cette thèse :

A ma mère, pour son amour, ses encouragements, sa prière et ses sacrifices

A mon père, pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordé

A ma chère sœur Rania

A mes chers Frères Abd el-Hafid, Seif el-Dine

A mon cher fiancé Akram Med Sadek

A toutes la famille Gheribi

A ma belle famille

A la mémoire de mes grands-parents et mes oncles

A toutes mes amies

A tous ceux qui m'aiment ...

Remerciements

Les projets de recherche n'aurait été possible sans appui de beaucoup de gens. Ainsi cette thèse doit son existence à ces personnes qu'ont offertes leurs aimables et sincères aides, des appuis et inspirations.

Je remercie Dieu de m'avoir donnée de la patience et du succès pour mener à bien ce travail.

Ce travail a été réalisé à l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale, UR-CHEMS Université des frères Mentouri Constantine1.

Je voudrais tous d'abord remercier chaleureusement mon directeur de thèse le professeur **Hocine Merazig**, pour leurs conseils avisés, leur disponibilité et pour avoir consacré tout le temps pour m'aider et répondre à mes questions, la transmettre de son savoir...

Et sans s'oublie monsieur le professeur **George Dénès** pour les conseils, les corrections qu'il m'a fait toujours dans mes communications que j'ai fait et il me transmettre toujours des choses intéressantes sur le sujet de l'étain.

Je remercie monsieur **Chaouki Boudaren** m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, je l'en remercie particulièrement.

Mes vifs remerciements s'adressent aux professeurs messieurs **Abderrahim Benabbaset Djilali Mezaoui** de m'avoir fait l'honneur d'être les examinateurs de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi aux Professeurs madame **Aouatef Cherouana** et monsieur **Mohamed Boudraa** pour avoir accepté de juger mon travail. Veuillez accepter mes plus vifs remerciements pour votre présence dans ce jury.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à monsieur le docteur **Djebar Hadji** de l'université de Saida pour leur contribution dans mon article et les études théoriques qu'il a fait sur les propriétés non linéaires, je voudrais également remercier madame **Ben Slimane Meriem**, madame **Trifa Chahrezed** et docteur **Medjani Meriem**

Mes vifs remerciements vont aussi à tout le personnel du laboratoire de Chimie de Coordination **LCC** de Toulouse et particulièrement Monsieur le professeur **Eric Manoury** qui m'a donnée la chance dans mon stage de perfectionnement de faire des choses intéressantes sur la synthèses organique et des différentes caractérisation c'est une opportunité pour moi d'acquérir de nouvelles compétences; je remercie aussi Monsieur le

professeur **Jean-Claude Daran** pour la formation qu'il m'a donnée et les résolutions des structures quand nous avons fait.

Je remercie le centre de recherche en biotechnologie de Constantine CRBt pour le stage que j'ai fait avec Monsieur le docteur **Chaouki Bensouici** concernant les activités anti oxydant et Monsieur le docteur **Ali Debbi** pour l'activité antifongique, et la caractérisation par infrarouge.

Et je n'oublierai pas mes collègues au niveau de **Laboratoire C6 Unité de recherche CHEMS**. Et mes amies Kaouther Bourih, Nour Elhouda Guerah, Awatef Dali, Sara Zerrouki et Imen Habila ...

Je remercie beaucoup mes parents, ma sœur, mes frères et mon fiancé pour leurs soutiens inconditionnels et l'amour qu'ils m'ont porté.

A toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de cette thèse.

Table des matières

Annexes:	11
-----------------------	----

1.	Introduction Générale	3
1.1	Références:.....	7
2.	Partie I : Rappels bibliographiques.....	9
2.1	Les matériaux hybrides à base d'étain :.....	9
2.2	La Chimie des ligands aminés :	10
2.2.1	Applications:	11
2.2.2	Classification.....	12
2.3	Étain :.....	12
2.4	Méthodes de caractérisation :.....	14
2.4.1	Spectroscopie Infrarouge (IR) :.....	14
2.4.2	Spectroscopie UV-visible :.....	14
2.4.3	Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX) :	15
2.4.4	Étude structurale par diffraction des rayons X :	15
2.5	Aspects généraux et estimation théorique sur la polarisation et l'optique des matériaux.....	17
2.5.1	Mécanisme de polarisation	18
2.5.2	Estimation par les méthodes de mécanique quantique des tenseurs α , β :	19
2.6	Méthodes expérimentales :	19
2.7	Références :.....	22
3.	Partie II : Partie Expérimentale	25
	Partie II.1 : Synthèse et étude structurale de nouveaux matériaux hybride de formule générale $[\text{SnCl}_6]_n[\text{RH}]_n \cdot n \text{H}_2\text{O}$	25
3.1	Chapitre 1:.....	25
	Synthèse, caractérisation et étude structurale de deux composés hybrides $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_7)\text{SnCl}_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ et $2(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O})\text{SnCl}_6 \cdot 2\text{Cl} \cdot (\text{H}_2\text{O})$	25
3.1.1	Introduction :.....	25

3.1.2	Synthèse, caractérisation par spectroscopie infrarouge des deux composés I : $C_{12}H_{13}N_7SnCl_6 \cdot 2(H_2O)$ et II : $2(C_{11}H_{15}N_3O)SnCl_6 \cdot 2Cl \cdot (H_2O)$	26
3.1.3	Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX) :	30
3.1.4	Enregistrement des intensités et étude Cristallographique :	32
3.1.5	Structure moléculaire du composé $(C_{12}H_{13}N_7)SnCl_6 \cdot 2(H_2O)$:	34
3.1.6	Cohésion de la structure cristalline :	40
3.1.7	Structure moléculaire du $2(C_{11}H_{15}N_3O)SnCl_6 \cdot 2Cl \cdot (H_2O)$:	51
3.1.8	Cohésion de la structure cristalline:	60
3.1.9	Conclusion :	69
3.1.10	Références :	70
3.2	Chapitre 2 :	73
	Synthèse, caractérisation et étude structurale de deux composés hybrides, $2(C_5H_8N_3O)SnCl_6$ et $2(C_9H_8NO)SnCl_6 \cdot 2(H_2O)$	73
3.2.1	Introduction :	73
3.2.2	Synthèse et caractérisation par spectroscopie infrarouge des deux composés : $2(C_5H_8N_3O)SnCl_6$ (composé III) et $2(C_9H_8NO)SnCl_6 \cdot 2(H_2O)$ (composé IV) 73	
3.2.3	Enregistrement des intensités et étude Cristallographique :	76
3.2.4	Structure moléculaire du composé $2(C_5H_8N_3O)SnCl_6$:	78
3.2.5	Cohésion de la structure cristalline :	84
3.2.6	Structure moléculaire du composé $2(C_9H_8NO)SnCl_6 \cdot 2(H_2O)$:	87
3.2.7	Réseau de la structure cristalline :	89
3.2.8	Cohésion de la structure cristalline:	94
3.2.9	Conclusion :	97
3.2.10	Références :	98
3.3	Chapitre 3:	100

Synthèse, caractérisation et étude structurale du composé hybride $(C_7H_{11}N_3O)_2Cl$	100
3.3.1 Introduction :	100
3.3.2 Synthèse et caractérisation par spectroscopie infrarouge du composé $(C_7H_{11}N_3O)_2Cl$	101
3.3.3 Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX) :	103
3.3.4 Etude Cristallographique :	104
3.3.5 Structure moléculaire du composé $(C_7H_{11}N_3O)_2Cl$:	106
3.3.6 Réseau de la structure cristalline:	107
3.3.7 Cohésion de la structure cristalline:	110
3.3.8 Conclusion :	114
3.3.9 Références:	115
Partie II.2 :	116
Synthèse et études structurale de nouveaux matériaux hybride de formule générale $[SnC_2O_4X_n]^{-2n} [RH]^+$ (X :Cl;F)	116
3.4 Chapitre 1:	116
Synthèse, caractérisation et étude structurale de deux composés hybrides $de2(C_5H_6N)SnCl_2(C_2O_4)_2$ et $3(C_5H_6N)SnF(C_2O_4)_3.H_2O$:	116
3.4.1 Introduction:	116
3.4.2 Synthèse, caractérisation par spectroscopie infrarouge des deux composés $2(C_5H_6N)SnCl_2(C_2O_4)_2$ et $3(C_5H_6N)SnF(C_2O_4)_3.H_2O$	117
3.4.3 Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX) :	120
3.4.4 Enregistrement des intensités et étude Cristallographique:	123
3.4.5 Structure moléculaire du composé (VI) $SnCl_2(C_2O_4)_2(C_5H_6N)_2$:	126
3.4.6 Réseau de la structure cristalline :	127
3.4.7 Cohésion de la structure cristalline:	131

3.4.8	Structure moléculaire du Tris (pyridinium) fluoro tris (oxalato) stannate(IV) monohydraté (composé VII):	136
3.4.9	Cohésion de la structure cristalline:	140
3.4.10	Conclusion :	144
3.4.11	Références :	145
3.5	Chapitre 2:	147
	Synthèse, caractérisation et étude structurale de deux composés hybrides : ortho $(2(C_5H_7N_2)Sn(C_2O_4)_2Cl_2)$ et Para $(2(C_5H_7N_2)Sn(C_2O_4)_2Cl_2)$	147
3.5.1	Introduction:	147
3.5.2	Synthèse, caractérisation par spectroscopie infrarouge des deux composés et propriété optique par UV-visible:	147
3.5.3	Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX) :	151
3.5.4	Enregistrement des intensités et étude Cristallographique:	152
3.5.5	Structures moléculaires des deux composés $2(C_5H_7N_2) Sn(C_2O_4)_2Cl_2$ et $2(C_5H_7N_2) Sn(C_2O_4)_2Cl_2$	154
3.5.6	Enchaînement de la structure cristalline :	157
3.5.7	Cohésion de la structure cristalline du composé VIII :	159
3.5.8	Cohésion de la structure cristalline du composé IX:	162
3.5.9	Conclusion :	164
3.5.10	Références :	166
	Chapitre 3:	167
	Synthèse, caractérisation et étude structurale du composé hybride : $2(C_6H_{11}N_3O)(C_2O_4)_2Cl_2Sn$	167
3.5.11	Introduction:	167
3.5.12	Synthèse, caractérisation par spectroscopie infrarouge de $2(C_6H_{11}N_3O)(C_2O_4)_2Cl_2Sn$	167
3.5.13	Enregistrement des intensités et étude Cristallographique:	169

3.5.14	Structure moléculaire du composé $2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O})\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$:	171
3.5.15	Enchaînement la structure cristalline du composé X :	173
3.5.16	Cohésion dans la structure :	173
3.5.17	Conclusion	175
3.5.18	Références :	176
3.6	Chapitre 4:	177
Synthèse, caractérisation et étude structurale du composé hybride $2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2)$		
$(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2\text{Sn}, 2\text{H}_2\text{O}$: composé XI		
3.6.1	Introduction :	177
3.6.2	Publication de la structure dans « Journal of Molecular Structure »	177
3.6.3	Synthèse, caractérisation par spectroscopie infrarouge et UV-visible du $2(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2\text{Sn}.2\text{H}_2\text{O}$:	178
3.6.4	Enregistrement des intensités et étude Cristallographique :	182
3.6.5	Structure moléculaire du composé $[\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Sn}]$:	183
3.6.6	Empilements dans la structure cristalline du composé XI :	184
3.6.7	Cohésion de la structure cristalline:	186
3.6.8	Analyse des surfaces d'Hirshfeld :	194
3.6.9	Analyse des frontières des orbitales moléculaires (FMO) :	198
$\Delta\varepsilon$	198
3.6.10	Propriétés optiques linéaires et non linéaires:	200
α	201
3.6.11	Conclusion :	203
3.6.12	Références :	204
4.	Partie III. Activité Biologique	207
4.1.1	Introduction :	207
4.1.2	Tests de l'activité antioxydante :	208
4.1.3	Activité antifongique:	212

4.1.4	Conclusion :	215
4.1.5	Référence :	216
5.	Conclusion Générale:	217
6.	Annexes:	220

Liste des figures

Rappels Bibliographiques

Figure : Principe de la polarisation électronique.....17

Partie Expérimentale

Partie II-1

Chapitre 1 :

Figure 1 : Spectre infrarouge de 6- phenyl 2, 4, 7-pteridinium triaminohexachlorstannate IV dihydraté.....26

Figure 2 : Spectre infrarouge de bis 4-Aminium-2, 3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-olhexachlorostannate IV di Chloridemonhydraté.....27

Figure 3 : Image de microscopie électronique à balayage du composé I.....28

Figure 4 : Spectre EDS d'un point du cristal du composé I.....28

Figure 5 : Unité asymétrique du composé $(C_{12}H_{13}N_7)SnCl_6 \cdot 2(H_2O)$31

Figure 6 : Maille élémentaire du composé $(C_{12}H_{13}N_7) SnCl_6 \cdot 2(H_2O)$32

Figure 7 : Angle entre les deux plans du cation.....32

Figure 8 : Les sites de protonation favorables du 6-phenyl 2, 4, 7-peteridinium triamine dans les littératures.....

Figure 9 : Projection des cations organiques sur le plan (b, c) pour la portion $[a = 0, \frac{1}{2}]$34

Figure 10 : Environnement de l'étain.....35

Figure11 : Vue sur le plan (a, c) avec une légère perspective des files d'anions $[SnCl_6]^{2-}$36

Figure 12 : Disposition alternée des couches cationiques, des couches anioniques et des molécules d'eau dans la structure.....36

Figure 13 : Projection des doubles couches cations/anions parallèlement au plan (b, c), pour $a = [0, \frac{1}{2}]$37

Figure14 : Disposition des molécules d'eau dans la maille.....38

Figure15 : Projection de la double couche anions/cations située à $a = (0, \frac{1}{2})$ avec les molécules d'eau, montrant les différentes interactions hydrogène.....	38
Figure 16 a : Liaisons hydrogène entre anions et cations.....	42
Figure 17 : Vue en perspective, montrant la jonction anion-eau Ow-Hw...Cl.....	42
Figure 18 a : Liaison hydrogène cation-cation.....	43
Figure 18 b : Liaison hydrogène N2-H2B...N6.....	43
Figure 19a : Liaisons cations-eau.....	44
Figure 19b : Liaisons hydrogène N-H...O.....	44
Figure 20 a : Interactions électrostatiques Cl ^{xi} -Cg2.....	45
Figure 20 b : Interactions électrostatiques Cl ^{yi} -Cg1.....	46
Figure21 : Unité asymétrique du composé $2(C_{11}H_{15}N_3O) Cl_6Sn. 2Cl(H_2O)$ Atome de chlorure Cl7 omis à cause de distance.....	47
Figure 22 : Maille élémentaire du composé(II), les centres d'inversion sont représentés par les points en rouge.....	48
Figure 23 : Sites de protonation de l'azote et la réduction du carbonyl dans le composé (II).....	48
Figure 24 : Sites de protonation favorable du cation 4-aminium antipyrine dans les littératures [45-49].....	49
Figure 25 : Angle entre les deux plans du cation.....	51
Figure 26 : Environnement de l'étain.....	52
Figure 27 : Vue en perspective de la projection de la structure sur le plan (a, c)...	53
Figure 28 a : Projection de la structure sur le plan (b, c).....	53
Figure 29 : Projection de la structure sur le plan (a, b)au plan (b, c), pour $a = [0, \frac{1}{2}]$	55
Figure 30 : Projection de la double couche anions/cations située à $a = (0, \frac{1}{2})$ avec les molécules d'eau et les ions chlorure(les liaisons hydrogène sont représentées en traits bleus).....	56

Figure 31 a : Liaisons hydrogène entre anion et cation.....	58
Figure 31 b : Liaisons hydrogène N-H...Cl, C-H...Cl et motifs des liaisons.....	58
Figure 32 a : Motif $R_1^2(4)$ entre anion/eau.....	59
Figure 32 b : Motif de liaison O1w-H...Cl, ($R_1^2(4)$).....	59
Figure 33 a : Interactions cation/eau et cation/cation.....	60
Figure 33 b : Motif de liaison N-H...O1W et N-H...O1.....	60
Figure 34 : Interaction (cation, eau /chlorure libre).....	61
Figure 34 a : Motifs de liaison O1W-H11...Cl7 et N6-H6C...Cl et C10-H10C...Cl7.....	62
Figure 34 b : Motifs de liaison O1-H1...Cl8 et N6-H6A...Cl8.....	62
Figure 35 : Interactions Cg-Cg et C-H...Cg.....	63
Figure 35 a : Interactions Cg-Cg.....	64
Chapiter 2 :	
Figure 1 : Spectre infrarouge de.....	72
Figure 2 : Unité asymétrique du composé $(C_5H_8N_3O)_2SnCl_6$	75
Figure 3 : Ortep du composé $(C_5H_8N_3O)_2SnCl_6$	75
Figure 4 : Maille élémentaire du composé $(C_5H_8N_3O)_2SnCl_6$	76
Figure 5 : Sites favorables pour la protonation de notre ligand organique.....	76
Figure 6 : Empilement des cations dans la maille.....	77
Figure 7 : Environnement octaédrique de l'étain ; (i): $-x+1, -y+1, -z$	78
Figure 8 : Enchaînement des octaèdres dans la maille.....	79
Figure 9 : Disposition alternée des couches cationiques et anioniques dans le réseau.....	80
Figure10 : Liaisons hydrogène cation/cation.....	81
Figure 11 : Motifs de liaisons entre les cations.....	81
Figure12 : Liaisons hydrogène cations/anions.....	82
Figure13 : Motifs de liaisons hydrogène entre cations et anions.....	83

Figure 15 : Unité asymétrique du composé $(C_9H_8NO)_2 SnCl_6 \cdot 2(H_2O)$	84
Figure 16 : Unité symétrique du composé $(C_9H_8NO)_2 SnCl_6 \cdot 2(H_2O)$	85
Figure 17 : Contenu de la maille élémentaire du composé $(C_9H_8NO)_2 SnCl_6 \cdot 2(H_2O)$	85
Figure 18 : Projection du réseau cristallin en légère perspective sur le plan....	86
Figure 19 : Projection du réseau cristallin en légère perspective sur le plan....	86
Figure 20 : Projection du réseau cristallin en légère perspective sur le plan(a, c)	87
Figure 21 : Projection des couches cationiques en légère perspective sur le plan (b, c).....	87
Figure 22 : Octaèdre de l'anion $SnCl_6^{2-}$	88
Figure 23 : Projection des couches anioniques en légère perspective sur le plan (b, c).....	88
Figure 24 : Projection des différentes couches.....	89
Figure 22 : Vue en perspective des liaisons hydrogène.....	91
Figure 23 : Liaisons hydrogène présentes entre les différentes parties de la structure.....	92
Figure 24 : Les interactions $\pi \dots \pi$	92
Chapitre 3 :	
Figure 1 : Spectre infrarouge de l'o-aminobenzoylhydrazidum di chlorure.....	98
Figure 2 : Image de microscopie électronique à balayage du composé V.....	99
Figure 4 : Spectre EDS d'une surface d'un cristal du composé o-Aminobenzoylhydrazidum.....	99
Figure 2 : Unité asymétrique du composé $(C_7H_{11}N_3O)_2 Cl$	102
Figure 3 : Contenu de la maille élémentaire du composé.....	103
Figure 4 : Les sites de protonation de l'o-amino hydrazide.....	103
Figure 5 : Projection de la structure sur le plan (a, c).....	104

Figure 6 : Projection de la structure sur le plan (b, c).....	105
Figure 7 : Vue de la structure selon (110).....	106
Figure 8 : Motifs de liaisons hydrogène.....	108
Figure 8 a : Motifs de liaisons $R_6^3(22)$ et $R_2^2(8)$	108
Figure 8 b : Motifs de liaison $R_4^2(18)$ et motif de liaison intramoléculaire S(5) et S(6).....	109
Figure 9 : Interaction C7-O...Cg1.....	109
Partie II-2	
Chapitre 1 :	
Figure 1 : Spectre infrarouge de bis pyridinium cis dichloro bis oxalatostannate(IV).....	115
Figure 2 : Spectre infrarouge de tris (pyridinium) tris (oxalato) stannate(IV) monohydrate.....	116
Figure 3 : Image de microscopie électronique à balayage du composé VI.....	118
Figure 4 : Spectre EDS pour le composé VI.....	118
Figure 5 : Image de microscopie électronique à balayage du composé VII..	119
Figure 6 : Spectre EDS pour le composé VII.....	120
Figure 7 : Unité asymétrique du composé $\text{Sn Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})$	123
Figure 8 : Maille élémentaire du composé (VI) avec les éléments de symétrie.....	123
Figure 9 : Vue en légère perspective de la projection de la structure sur le plan (a, b).....	124
Figure 10 : Projection de la structure sur le plan (b, c)	126
Figure 11 : Vue en perspective des octaèdres $[\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	127
Figure 12 : Projection des couches anioniques sur les plans (a, b) et (b, c).....	128
Figure 13 : Projection des couches cationiques sur les plans (a, b) et (b, c).....	129
Figure 14 : Les différentes liaisons hydrogène du composé VI.....	130

Figure 15 a : Liaisons hydrogène présentent dans le composé VI	131
Figure 15 b : Motifs de liaisons hydrogène présentent dans le composé VI.....	132
Figure 16 a : Liaisons hydrogène présentent dans le composé VI.....	132
Figure 16 b : Motifs de liaisons hydrogène dans le réseau du composé VI.....	133
Figure 17 : Unité asymétrique du composé $(C_2O_4)_3FSn \cdot 3(C_5H_6N) \cdot H_2O$	134
Figure 18 : Maille élémentaire du composé (VII) avec les éléments de symétrie.....	135
Figure 19 : Bipyramide à base pentagonale représentant l'environnement de l'étain.....	136
Figure 20 : Projection et légère perspective des polyèdres de l'étain sur le plan (a, b).....	136
Figure 21 : Projection de la structure sur le plan (a, b).....	137
Figure 24 a : Liaisons hydrogène eau/anion.....	139
Figure 24 b : Motif de Liaisons hydrogène entre eau et anions.....	139
Figure 25 a : Liaisons hydrogène cation /anion de type N-H...O.....	140
Figure 25 b : Motifs de Liaisons hydrogène cation/anion, anion/eau.....	141
Chapitre 2 :	
Figure 1 : Spectre IR de composé bis 2-amino pyridinium cis dichloro bis oxalatostannate(IV).....	147
Figure 2 : Spectre IR de composé bis 4-amino pyridinium cis dichloro bis oxalatostannate(IV).....	147
Figure 3 : Spectre UV-Visible de composé VIII.....	149
Figure 4 : Images MEB du composé VIII.....	149
Figure 6 : Unité asymétrique du composé VIII.....	153
Figure 7 : Unité asymétrique du composé IX	154
Figure 8 : Maille élémentaire des composés VIII et IX	155
Figure 9 : Protonation du cation 2Amino pyridinium	155

Figure 10 : Octaèdre de coordination de l'anion $[\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$	155
Figure 11 : Projection de la structure du composé VIII sur le plan (a, b).....	157
Figure 12 : Projection de la structure du composé IX sur le plan (a, b)	157
Figure 13 : Vue en perspective de la structure avec les liaisons hydrogène	159
Figure 13a : Motifs des liaisons hydrogène	159
Figure 13b : Motifs des liaisons hydrogène	160
Figure 13c: Motifs des liaisons hydrogène	160
Figure 14 : Vue en perspective de la structure avec les différentes liaisons hydrogène	161
Figure 14a: Motifs des liaisons hydrogène	162
Figure 14b: Motifs des liaisons hydrogène	162
Figure 15 : Interaction $\pi \dots \pi$	163
Chapitre 3 :	
Figure 1 : Spectre IR du composé 2-Aminuim -4-methoxy-6-methylpyrimidinium cis dichloro bis oxalato stannate (IV).....	167
Figure 2 : Unité asymétrique du composé X	170
Figure 3 : Ortep du composé X.....	170
Figure 4 : Maille élémentaire du composé avec les éléments de symétrie	171
Figure 5 : Projection, en légère perspective du composé X sur le plan (a, c).....	172
Figure 6 : Motifs des liaisons hydrogène présentent dans la structure	173
Figure 7 : Interaction Sn-Cl... π	174
Chapitre 4 :	
Figure 1 : Spectre de poudre simulé (en noir) et expérimental (en rouge) du $2(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \text{F}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	178
Figure 2 : Spectre infrarouge du composé $2(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \text{F}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	179
Figure 3: Spectre UV-Visible du composé.....	181

Figure 4: Ortep de l'unité asymétrique du composé XI.....	183
Figure 5: Vue en légère perspective de la projection de la structure sur le plan (b,,c).....	184
Figure 6 : Projection de la couche anionique située à $c = \frac{1}{4}$	184
Figure 7 : Réseau de liaisons hydrogène cation/ eau dans le composé XI	187
Figure 8 : Liaisons hydrogène eau / anions dans le composé XI.....	188
Figure 9 : Réseau de liaisons hydrogène cation / anions et cation / cation dans le composé XI.....	189
Figure 9a, 9b, 9c, 9d et 9e : Motifs de liaisons hydrogène dans les couches mixtes inorganique-organique	191
Figure 10 : Vue en perspective des entités organiques, montrant les interactions $\pi \dots \pi$ entre les cycles phénanthroline.....	192
Figure 11 : Vue en perspective de la structure cristalline, montrent l'interaction C-H... π le long de l'axe c.	193
Figure 12 : Surface d'Hirshfeld 3D du composé XI	194
Figure 13 : Carte du potentiel électrostatique moléculaire de $2(C_{12}H_{11}N_2)(C_2O_4)_2 F_2Sn \cdot 2H_2O$	195
Figure 14 : Empreintes des interactions les plus élevées du composé d_i correspond à la distance interne la plus proche d'un point donné de la surface d'Hirshfeld et d_e aux contacts externes les plus proches.....	196
Figure 15 : Frontière des orbitales moléculaires du composé et de $\Delta\epsilon$ (en eV) calculé par les quatre fonctionnelles de la base 6-311+G (d,p)	198
Figure 16 : Variations de β_{HRS} et $\Delta\epsilon$ pour le composé, déterminés à différents niveaux de DFT en utilisant les ensembles de bases 6-311+G(d,p)	198
Figure 17 : β_{HRS} et DR pour le composé à différentes fonctionnelles DFT, en utilisant le 6-311+G(d,p) (à gauche) et aug-cc-pVDZ (à droite) pour H, C, N, O, F et LANL2DZ ensembles de base.	203

Liste des tableaux :

Partie II-1

Chapitre 1 :

Tableau 1 : Bandes de vibrations.....	25
Tableau2 : Bandes de vibrations.....	27
Tableau 3 : Analyse Quantitative du composé I	29
Tableau 4 : Données cristallographiques et résultats des affinements des composés étudiés.....	31
Tableau 5: Liaisons hydrogène du composé($C_{12}H_{13}N_7$)Cl ₆ Sn.2(H ₂ O).....	41
Tableau 6: Classification de Steiner	42
Tableau7: Interactions de typeCl...Cg	46
Tableau 8 : Longueurs de liaisons dans le composé (II) et comparaison avec des composés rapportés par la littérature.....	51
Tableau 9 : Interactions de type hydrogène	58
Tableau 10 : interaction Cg-Cg et C-H...Cg	64

Chapitre 2 :

Tableau 1 : Bandes de vibrations.....	72
Tableau2 : Données cristallographiques et résultats d'affinement des composés étudiés.....	74
Tableau 3: Liaisons hydrogène dans la structure du composé III.....	81
Tableau 4 : Liaisons hydrogène	91
Tableau 5 : Les interactions de type Cg-Cg.....	91

Chapitre 3 :

Tableau 1 : Analyse Quantitative du composé (V).....	101
Tableau2: Données cristallographiques et résultats de l'affinement du composé V... ..	102
Tableau3 : Les liaisons hydrogène présentent dans la structure.....	108

Tableau4 : Les interactions C-H... π	108
---	-----

Partie II-2 :

Chapitre1 :

Tableau1 : Bandes de vibrations dans les composés VI et VII.....	117
---	-----

Tableau 2 : Analyse quantitative du composé VI.....	119
--	-----

Tableau 3 : Analyse quantitative du composé VII.....	120
---	-----

Tableau 4 : Données cristallographiques et résultats de l'affinement des composés VI et VII	122
--	-----

Tableau 5 : Liaisons hydrogène dans la structure du composé VI.....	131
--	-----

Tableau 7 : Les liaisons hydrogène dans le composé (VII).....	139
--	-----

Chapitre 2 :

Tableau 1 : Bandes de vibrations dans les composés VIII et IX.....	149
---	-----

Tableau 2 : Analyse quantitative du composé VIII.....	151
--	-----

Tableau 3 : Données cristallographiques et résultats des affinements.....	153
--	-----

Tableau 4 : Liaisons hydrogène dans le composé VIII	159
--	-----

Tableau 5 : Les interactions de liaisons hydrogène.....	162
--	-----

Chapitre 3 :

Tableau 1 : Bandes de vibrations dans le composé X.....	169
--	-----

Tableau2: Données cristallographiques et résultats des affinements X.....	170
--	-----

Tableau 3 : Liaisons hydrogène dans la structure	174
---	-----

Chapitre 4 :

Tableau1 : Bandes de vibrations dans le composé $2(\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_{10})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2\text{Sn}$	180
--	-----

Tableau 2 : Données cristallographiques et résultats de l'affinement du composé XI.	183
---	-----

Tableau 3 : Liaisons hydrogène dans le composé XI.....	187
Tableau 4 : les interactions $\pi \dots \pi$	193
Tableau 5 : (E_{HOMO} , E_{LUMO} et $\Delta\varepsilon$) (en eV) et β_{HRS} (en u.a) obtenus à l'aide des quatre fonctionnelles DFT.....	198

Partie III:

Activité Biologique :

Tableau 1 : Test de DPPH sur les composés	211
Tableau 2 : Test d'ABTS sur les composés II et IV	212
Tableau 3 : Test de Galvinoxyl ou radical (GOR) sur les composés	213
Tableau 4 : Test sur le composé II : $2(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}) \text{Cl}_6\text{Sn} \cdot 2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	214
Tableau 5 : Test sur le composé III : $2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{O}) \text{Cl}_6 \text{Sn}$	215
Tableau 6 : Test sur le composé (V) : $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} \cdot 2\text{Cl}$	215
Tableau 7 : Test sur le composé VII : $3(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}) \text{Sn F}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	216
Tableau 8 : Test sur le composé IX : $2(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2) (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \text{Cl}_2\text{Sn}$	216

Annexes:

Annexe I :

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (\AA^2).....	221
Tableau 2 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2).....	223

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (\AA , $^\circ$).....	224
---	-----

Annexe II:

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (\AA^2).....	225
--	-----

Tableau 2: Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2).....	227
---	-----

Tableau3 : Détails des paramètres de géométrie (\AA , $^\circ$).....	229
--	-----

Annexe III :

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (\AA^2).....	232
--	-----

Tableau 2 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2).....	233
--	-----

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (\AA , $^\circ$).....	234
---	-----

Annexe IV :

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (\AA^2).....	235
--	-----

Tableau 2 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2).....	236
--	-----

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (\AA , $^\circ$).....	237
---	-----

AnnexeV :

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (\AA^2).....	239
--	-----

Tableau 2 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2).....	240
--	-----

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (\AA , $^\circ$).....	240
---	-----

Annexe VI :

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (\AA^2).....	241
--	-----

Tableau2 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2).....	243
---	-----

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (\AA , $^\circ$).....	244
---	-----

Annexe VII :

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (\AA^2).....246

Tableau 2 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2).....248

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (\AA , °).....250

Annexe VIII :

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (\AA^2).....254

Tableau 2 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2).....255

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (\AA , °).....256

Annexe IX :

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (\AA^2).....258

Tableau 2 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2).....259

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (\AA , °).....261

Annexe X :

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (\AA^2).....263

Tableau 2 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2).....264

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (\AA , °).....265

Annexe XII :

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (\AA^2).....266

Tableau 2 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2).....269

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (\AA , °).....270

1. Introduction Générale

Les travaux de recherche menés dans cette thèse concernent de nouveaux matériaux hybrides dans les systèmes $\text{SnF}_2\text{-SnCl}_2\text{-H}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$. Nous avons mené une étude bibliographique poussée afin de mettre en évidence l'effet de la substitution d'autres métaux par l'étain et nous avons constaté que ce dernier apporte des améliorations sur les propriétés des composés, particulièrement dans les propriétés anti-tumorales lors du remplacement du Platine par l'étain. D'autres recherches ont été menées sur les composés hybrides à base d'étain au vu de leurs applications potentielles dans différents domaines.

La découverte du Cis-platine $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ par Barnett Rosenberg en 1960, et plus tard son approbation par la FDA (Food and Drug Administration) en 1976 comme médicament anti-tumoral [1,2] pour traitement des tumeurs malignes a stimulé l'intérêt de la recherche en chimie inorganique médicinale utilisant d'autres complexes métalliques comme de nouveaux agents thérapeutiques dans le traitement de diverses maladies chroniques. L'impact du Cis-platine a été tout simplement phénoménal. Il est efficace contre un éventail de tumeurs humaines, en particulier cancer du testicule (contre lequel il est curatif à 100% si le cancer est détecté suffisamment tôt), cancer de l'ovaire, du poumon, de la tête et du cou ainsi que celui du cancer de la vessie même à un stade avancé [3]. Malgré le succès thérapeutique, son utilisation clinique est gravement entravée par des effets secondaires indésirables, une toxicité systématique et résistance intrinsèque [4]. Bien que les composés au platine de deuxième génération présentent moins d'effets secondaires (le carboplatine, le nedaplatine, plus récemment le lobaplatine et l'oxaliplatine qui s'est avéré être le traitement de première intention du cancer colorectal) ont été introduits [5], néanmoins deux défis majeurs pour les médicaments à base de platine subsistaient: (i) des effets secondaires typiques graves de la toxicité des métaux lourds, (ii) le développement d'une tolérance aux médicaments par les tumeurs [6].

Dans le but d'améliorer les problèmes liés à l'utilisation des composés de platine en tant qu'agents thérapeutiques, une étude approfondie sur d'autres métaux autres que le platine (Au, Ag, Cu, Ti, Ga, Co, Ru et Sn) a été entreprise [7]. Dans une étude menée par le « National Cancer Institute, NCI » et qui concerne les tests de cytotoxicité des composés à base de métaux contre les leucémies P388 et L1210, les composés contenant de l'étain représentent le plus grand nombre de tests effectués (2000) par rapport au platine (1600), fer

(900) et cobalt (800). Environ 29% des composés à l'étain ont montré une activité contre la leucémie P388 contre 1% pour la leucémie L1210.

Ces composés à l'étain montrent également une activité trois fois supérieure à celle des autres tests contre la leucémie P388, cependant, elle reste équivalente contre la leucémie L 1210.

Parmi les composés ne contenant pas de platine, les complexes organo-étain pourraient conduire à de nouvelles directions dans le développement de nouveaux médicaments contre les tumeurs qui pourraient présenter un spectre différent d'activité antitumorale. Les composés organoétain ne présentent pas de résistance croisée et pourraient posséder une toxicité moindre ou différente comparés aux composés contenant du platine [8-10]. Crowe et al. ont synthétisé un grand nombre de composés organoétain qui ont été testés *in vitro* et *in vivo*, d'abord contre des lignées de cellules de la leucémie murine, et ensuite contre des lignées de cellules d'une large panoplie de cancers humains [11]. La plupart des composés testés au préalable ont montré une activité intéressante pour des modèles spécifiques de cancer, mais la plupart ne présentaient pas d'activité contre un large spectre de tumeurs [12]. Néanmoins, les possibilités de variation de la partie organoétain et des ligands donneurs liés au métal a résulté en de nombreux composés diorganoétain et triorganoétains(IV) à haute activité contre la prolifération *in vitro* contre une panoplie de cancers solides et hématologiques [13, 14]. Alors que la partie de la molécule qui

contient l'organoétain est cruciale pour la cytotoxicité, le design du ligand joue aussi un rôle clé dans le transport de la molécule et sa délivrance au site de la cible [12]. La chimie inorganique médicinale a utilisé à son avantage l'utilisation de ligands auxquels avaient été attaché des hydrates de carbone afin d'améliorer la solubilité et le ciblage moléculaire de médicaments candidats [15]. Des rapports dans la littérature révèlent que la partie organoétain des composés pourraient se lier aux glycoprotéines ou aux protéines cellulaires, et inter-réagir directement avec l'ADN, causant la mort de la cellule par mécanisme d'apoptose [16-19]. Les composés à base d'étain montrent des liaisons substantielles avec le squelette de phosphate diester de l'ADN, ce qui modifie le métabolisme intracellulaire des phospholipides du réticulum endoplasmique [20].

Non seulement Les composés à base d'étain ont été introduits dans la médecine et la biologie mais aussi dans un vaste domaine de la technologie des matériaux qui a pour objectif la conception de nouvelles structures avec des applications intéressantes dans différents secteurs. Les composés ayant des structures de réseau étendus [21]. à base de

matériaux hybrides inorganique-organique, tels les MOFs, ont fait objet d'une grande attention en raison de structures prévisibles avec des propriétés différentes [22 - 24], diélectrique [25], optoélectronique [26], développement de dispositifs photovoltaïques à bas coût [27], propriétés magnétiques [28], électriques [29], optiques [30-33], développement de techniques de fabrication [34-36] et présentation d'applications dans les domaines de la catalyse et des procédés de séparation [22]. Les matériaux hybrides avec une partie inorganique contenant de l'étain comme métal ont été largement étudiés [37].

Après une introduction générale où on a mis l'accent sur l'importance des composés à base d'étain dans le domaine de la médecine et la technologie des matériaux, nous avons présenté le travail de la thèse en trois grandes parties.

- Partie I : Cette première partie est relative à des rappels bibliographiques sur les matériaux hybrides à base d'étain et sur les ligands aminés. Elle englobe également les méthodes de caractérisation préliminaires (spectroscopie IR et UV-Visible), la microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX) et la diffraction des rayons X sur monocristaux et sur poudres ; de même, elle relate quelques notions sur les propriétés optiques non linéaires (ONL).
- Partie II : Elle est divisée en deux sous parties. Elle concerne la totalité des onze structures que nous avons résolues, avec les caractérisations les concernant.
 - Partie II-1 : Synthèse des composés $[\text{SnCl}_6, [\text{RH}]_n^{n+} \cdot n \text{H}_2\text{O}]$. Les composés obtenus sont caractérisés par spectroscopie (IR et UV-Visible), par micro analyse X couplée au MEB (EDX) et par diffraction des rayons X sur monocristal. Les structures cristallines sont ensuite décrites et largement discutées.
 - Partie II-2 : Elle porte sur la synthèse des composés $[\text{Sn X}_n(\text{C}_2\text{O}_4)_n, [\text{RH}]_n^{n+} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, X=Cl, F. Les phases isolées sont ensuite étudiées par diffraction des rayons X, par spectroscopie (IR et UV-Visible), et par (EDX). Des études spécifiques ont été menées pour certains de ces composés, il s'agit de l'étude des surfaces d'Hirshfeld et des propriétés non linéaires (ONL).
- La troisième partie est réservée aux différents résultats sur les activités biologiques (activité antioxydante et antifongique) pour certains composés obtenus.

Un total de onze nouveaux composés hybrides à base d'étain et de matrices organiques à base d'amine, ont fait l'objet de ce travail :

- 6-phenyl 2, 4, 7-pteridinium triamino hexachlorostannate IV dihydraté
 $[(C_{12}H_{13}N_7)Cl_6Sn.2(H_2O)]$
- Bis 4-Aminium-2, 3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-ol hexachlorostannate IV di chloride monhydrate $[2(C_{11}H_{15}N_3O)Cl_6Sn.2Cl.(H_2O)]$
- Bis (2-Amino-4-methyl-6-oxo-3,6-dihydropyrimidine-1-ium hexachloro stannate(IV).
 $[2(C_5H_8N_3O).Cl_6Sn]$
- Bis hydroxybenzopyridinium hexachlorostannate IV dihydraté
 $[2(C_9H_8NO)Cl_6Sn.2(H_2O)]$
- O-Aminum Benzoylhydrazidum di chloride
 $[C_7H_{11}N_3O.2(Cl)]$
- Bis pyridinium cis dichloro bis oxalato stannate(IV)
 $[(C_2O_4)_2Cl_2Sn2(C_5H_6N)]$
- Tris (pyridinium) fluoro tris (oxalato) stannate(IV) monohydraté $[(C_2O_4)_3Sn$
 $F_3(C_5H_6N).H_2O]$
- Bis 2-Amino pyridinium cis dichloro bis oxalato Stannate(IV)
 $[(C_2O_4)_2Cl_2Sn 2(C_5H_7N_2)]$
- Bis 4-Amino pyridinium cis dichloro bis oxalato Stannate(IV)
 $[(C_2O_4)_2SnCl_22(C_5H_7N_2)]$
- 2-Aminuim 4-methoxy-6-methylpyrimidinium cis dichloro bis oxalato stannate(IV)
 $[(C_2O_4)_2 SnCl_22(C_6H_{11}N_3O)]$
- Bis 1,10-phenanthroline cis di fluoro bis oxalate stannate (IV) dihydraté $[2(C_{12}H_9N_2)$
 $)(C_2O_4)_2SnF_2. 2H_2O]$

Le dernier composé cité a fait l'objet d'une publication internationale (2021).

Des communications nationales et internationales ont été présentées en faisant introduire certains de ces composés.

1.1 Références:

- [1] B. Rosenberg, L. Vancamp, J.E. Trosko, V.H. Mansour, *Nature* 222, 385, (1969).
- [2] T. Storr, K.H. Thompson, C. Orvig, *Chem. Soc. Rev.* 35,534, (2006).
- [3] B. Lippert (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, J. Reedijk, *Chem. Commun*, 801, (1996).
- [4](a) L. Kelland, *Expert Opin. Invest. Drugs* 16, 1009, (2007).
- (b) Z.J. Guo, P.J. Sadler, *Adv. Inorg. Chem.* 49, 183, (1999).
- [5] Y. Kidani, *J. Med. Chem.* 21,1315, (1978).
- [6] E.Wong, C. Giandomenico, *Chem. Rev.* 99,2451, (1999).
- [7] (a) T.W. Hambley, *Science* 318,1392, (2007)
- (b) S.H.v. Rijt, P.J. Sadler, *Drug Discov. Today* 14,1089, (2009).
- [8] M. Gielen, *Coord. Chem. Rev.* 151, 41, (1996).
- [9] M. Gielen, *Appl. Organomet. Chem.* 16, 481, (2002).
- [10] (a) L. Ghys, M. Biesemans, M. Gielen, A. Garoufis, N. Hadjiliadis, R. Willem, J.C. Martins, *J. Inorg. Biochem.* 72,133, (1998).
- (b) Z. Yang, T. Bakas, A. Sanchez-Diaz, K. Charalabopoulos, J. Tsangaris, N.Hadjiliadis, *J. Inorg. Biochem.* 72,133, (1998).
- [11] A.J. Crowe, in: S.P. Fricker (Ed.), *Metal Compounds in Cancer Therapy*, Chapman and Hall, London, p. 147, (1994).
- [12] A. Alama, B. Tasso, F. Novelli, F. Sparatore, *Drug Discov. Today* 14,500, (2009).
- [13] A.K. Saxena, F. Huber, *Coord.Chem. Rev.* 95,109, (1989).
- [14] S.K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, *Coord. Chem. Rev.* 235, (2009).
- [15] E.C. Calvaresia, P.J. Hergenrother, *Chem. Sci.* 4, 2319, (2013).
- [16] L. Pellerito, L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.* 224, 111, (2002).
- [17] C. Pellerito, L. Nagy, L. Pellerito, A. Szorcsik, *J. Organomet. Chem.* 691, 1733, (2006).
- [18] A. Gennari, B. Viviani, C.L. Galli, M. Marinovich, R. Pieters, *Toxicol. Appl.*

Rappels Bibliographiques

Pharmacol. 169,185, (2000).

[19] J.S. Casas, E.E. Castellano, M.D. Couce, J. Ellena, A. Sanchez, J.L. Sanchez, J.

Sordo, C. Taboada, Inorg. Chem. 43,1957,(2004).

[20] Y. Arakawa, Biomed. Res. Trace Elem. 11, 259, (2000).

[21] P. Diaz, J. Benet-Buchholz, R. Vilar, A.J.P. White, Inorg. Chem. 45, 1617–1626, (2006).

[22] A.K. Cheetham, T. Loiseau, G. Ferey, Angew. Chem. Int. Ed. 38, 3268–3292, (1999).

[23] S. Natarajan, J. Chem. Sci. 112, 249–272, (2000).

[24] K.Boopathi, S.M. Babu, R. Jagan, P. Ramasamy, J. Phys. Chem. Solids 111, 419–430, (2017).

[25] S. Hajlaoui, I. Chaabane, A. Oueslati, K. Guidara, Solid State Sci.25, 134–142, (2013).

[26] L. Dou, Y. Yang, J. You, Z. Hong, W–H. Chang, G. Li, Y. Yang, Nat. Commun 5 5404,(2014).

[27] H.-R. Xia, J. Li, W.-T. Sun, L.-M. Peng, Chem. Commun 50, 13695–13697, (2014).

[28] A.K. Vishwakarma, P.S. Ghalsasi, A. Navamoney, Y. Lan, A.K. Powell, Polyhedron, 30, 1565–1570, (2011).

[29] I. Chaabane, F. Hlel, K. Guidara, J. Alloys Compd. 461, 495–500, (2008).

[30]N. Kitazawa, M. Aono, Y. Watanabe, J. Phys. Chem. Solids 72, 1467–1471, (2011).

[31] B.F. Ali, R. Al-Far, K. Al-Souod, J. Chem. Cryst. 37, 265–273, (2007).

[32] K.W. Lee, C.E. Lee, J.Y. Choi, J. Kim, J. Korean Phys. Society. 46, 245–249, (2005).

[33] K.W. Lee, C.E. Lee, J. Kim, J.K. Kang, Solid State Commun. 124, 185–188, (2002).

[34] M. Era, T. Hattori, T. Taira, T. Tsustui, Chem. Mater. 9, 8–10,(1997).

[35] K. Liang, D.B. Mitzi, M.T. Prikas, Chem. Mater. 10 403–41, (1998).

[36] D.B. Mitizi, M.T. Prikas, K. Chondroudis, Chem. Mater. 11, 542–544, (1999).

[37]J. Klösener, M. Wiesemann, B. Neumann, H-G. Stammer, B. Hoge, Eur. J. Inorg. Chem. 35, 3960–3970, (2018)

2. Partie I : Rappels bibliographiques

2.1 Les matériaux hybrides à base d'étain :

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques, bien que connus depuis le 19^{ème} siècle, ne comportent pas de composés similaires à l'étain. Le premier composé hybride à base de chlorure d'étain et de matrice organique à base d'amine dévoilé est le bis phenylmethaniminium hexachlorostannate, il a été synthétisé en 1959 (université de Pékin) [1]. Quelques années après d'autres composés ont été étudiés et leurs structures ont été élucidées. La première application réalisée sur ce type de composés est le dichroïsme circulaire (on dit qu'un matériau présente un dichroïsme circulaire s'il absorbe différemment la lumière selon sa polarisation) qui a été effectuée en 1969 par McCaffery et Al[2]. A partir des années quatre-vingt et quatre-vingt-dix, le champ d'application de ces composés est devenu plus étendu où plusieurs matrices organiques ont été élaborées. Durant cette période, des études sur le comportement thermique de ces composés ont été réalisées et des investigations sur les transitions de phases avec les alkylammonium ont été menées.

Ces matériaux peuvent être élaborés sous forme de monocristaux, et par conséquent, les riches relations structures–propriétés attendues peuvent être étudiées en détail [3-7].

Les structures de ces matériaux sont construites à partir d'octaèdres MX_6 ($M =$ métal et $X =$ halogène) pour former une structure tridimensionnelle [8], des systèmes bidimensionnels [9-10], chaînes unidimensionnelles [11] ou des clusters à dimension zéro [12-13] séparés par les cations organiques.

Le fait que l'halogène-étain est moins toxique que les métaux lourds rend les matériaux organiques-inorganiques qui en résultent plus intéressants en jouant un rôle dans la structure et contribuent aux différents dispositifs diélectriques [14], optoélectrique [15] et photovoltaïque [16].

Les chercheurs ont toujours été intéressés par la possibilité de combiner des substances possédant des propriétés différentes, voire complémentaires, dans un seul matériau. L'assemblage contrôlé des composants (organique, inorganique et /ou organométallique) est adapté pour créer de nouveaux systèmes multifonctionnels, au sein desquels les propriétés de chaque sous-réseau peuvent coexister ou interagir en donnant de nouvelles propriétés.

Rappels Bibliographiques

Les liaisons établies entre la molécule organique et le réseau inorganique sont un élément clé de la stabilité et du maintien des propriétés des matériaux dans le temps. La nature des liaisons entre les deux sous réseaux conduit à distinguer deux types de composés [17].

Les matériaux hybrides sont classés comme suit, selon l'existence ou non d'un lien covalent entre les parties organiques et minérales :

- **Matériaux hybrides de classe I :** les deux sous-réseaux sont liés par des liaisons faibles, de type liaisons d'hydrogène ou de Van der Waals. Indépendamment de la méthode mise en œuvre, la classe I correspond à un système hybride où le composant organique est piégé dans un réseau inorganique. Seules des liaisons hydrogène, de Van der Waals ou encore les interactions π - π apportent la cohésion de la structure entière.

Les liaisons entre les deux phases sont faibles mais cette classe de matériaux présente une large diversité de structures et de propriétés finales.

- **Matériaux hybrides de classe II :** les deux sous-réseaux sont liés par des liaisons fortes, de type covalentes, iono-covalentes, ioniques ou de coordination.

La chimie des matériaux hybrides offre un itinéraire novateur pour concevoir une grande variété de matériaux en exploitant toute la souplesse et la versatilité offertes par la chimie moléculaire et supramoléculaire. Elle peut être élaborée en condition de chimie douce écologique, respectueuse de l'environnement. Cette chimie est fondée sur des réactions réalisées à des températures peu élevées à partir de précurseurs moléculaires tels que des sels métalliques ou des alcoxydes métalliques, dans des milieux aqueux ou hydro-alcooliques

Au cours de notre investigation dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux composés hybrides à base d'halogénures d'étain $\text{SnCl}_2/\text{SnF}_2$ comme partie anionique (minérale) et une matrice organique aminée comme partie cationique en présence d'acides (HCl ou $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). L'acide oxalique a été introduit sachant que les composés hybrides obtenus sont de bons candidats pour les applications optiques non linéaires [18-23].

2.2 La Chimie des ligands aminés :

Un ligand amine [24-26] fait référence à un ligand formé par substitution d'un ou plusieurs hydrogène dans une molécule d'ammoniac. Ce sont des fournisseurs d'électrons par N dans la structure et sont également une classe de ligands donneurs d'électrons ; ils sont apparus

Rappels Bibliographiques

plus tard que les autres ligands, mais sont développés rapidement, en raison de la grande variété de ligands amines et de leur forte capacité de coordination.

Ils ont un large éventail d'applications en synthèse organique, en chimie des matériaux et en biomédecine.

2.2.1 Applications:

Les ligands amines ont de larges applications dans de nombreux domaines (tels que la chimie des matériaux, la chimie analytique, la synthèse organique, la biomédecine) en raison de leurs propriétés uniques et excellentes.

➤ **Chimie des matériaux**

Les complexes de ligands amines et d'éléments de terres rares possèdent des propriétés luminescentes uniques, et ils ont tous une forte fluorescence. De tels complexes d'amines peuvent être utilisés pour la recherche de modèles de dispositifs moléculaires de conversion de la lumière, ainsi que pour l'impression de diverses marques et titres anti-contrefaçon. De plus, ces complexes d'amines peuvent être transformés en revêtements luminescents puis mélangés avec des plastiques pour former divers matériaux d'affichage. Un tel complexe d'amine peut même être incorporé dans des polymères pour former en outre des films agricoles photoluminescents, ce qui peut améliorer considérablement la qualité des terres agricoles.

➤ **Chimie analytique**

Les ligands amines peuvent former des composés de coordination avec une variété d'ions en raison de leur bonne coordination sélective, séparant ainsi les ions du système. L'application extensive de ligands amine dans l'extraction, l'enrichissement et la séparation des ions de métaux lourds est une méthode extrêmement importante pour le traitement de la contamination par les ions de métaux lourds.

➤ **Chimie organique**

Les ligands amines ont un large éventail d'applications dans le domaine de la synthèse organique en raison de leur bonne activité catalytique et de leur énantiosélectivité élevée. Les ligands amine peuvent être combinés avec des métaux ou des métalloïdes pour former des catalyseurs, qui catalysent une série de réactions telles que l'hydrogénation asymétrique, l'addition asymétrique et la réaction de Diels-Alder asymétrique. De plus, certains ligands amine (par exemple, les ligands diamine chiraux) peuvent être combinés

Rappels Bibliographiques

avec des ligands phosphine et effectuer une catalyse asymétrique par des techniques d'auto-assemblage moléculaire pour faciliter l'énantio sélectivité du produit.

2.2.2 Classification

Les ligands amine peuvent être classés en ligands monoamine, ligands diamine et ligands polyamine en fonction du nombre de groupes amino contenus dans la structure.

- **Ligand monoamine** : Un ligand monoamine fait référence à un ligand qui ne contient qu'une seule structure amine, telle que NH_3 .
- **Ligand diamine** : Un ligand diamine fait référence à un ligand contenant deux structures amine, telles que la 1,2-diphényléthylènediamine.
- **Ligand polyamine** : un ligand polyamine fait référence à un ligand contenant une pluralité de structures amine, telles que le 1,4,7,10-tétraazacyclododécane (cycle), le 1,4,8,11-tétraazacycl otétradécane (cylam).

2.3 Étain :

L'étain [27-29] peut prendre trois formes avec des structures cristallines et des densités différentes. L'étain α (αSn) possède la structure cubique du diamant (est stable en dessous de $13,2^\circ\text{C}$ et a une bande interdite de $EG=0,1\text{eV}$), la phase β (βSn) (existe entre $13,2^\circ\text{C}$ et 162°C et possède une tétragonale) la forme γ (γSn) (cristallise dans le réseau rhombique, stable au-dessus de 162°C ou sous haute pression). L'étain naturel présente dix isotopes stables différents (^{112}Sn , ^{114}Sn ; ^{115}Sn ; ^{116}Sn ; ^{117}Sn ; ^{118}Sn ; ^{119}Sn ; ^{120}Sn ; ^{122}Sn et ^{124}Sn , le ^{120}Sn); le plus grand nombre de tous les éléments. De plus, il existe 28 isotopes radioactifs connus.

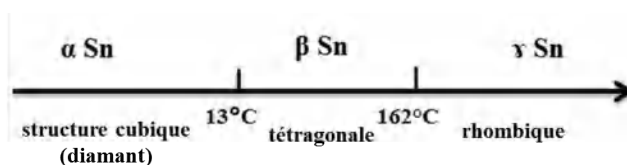


Schéma : de variétés allotropique de l'étain

La couche d'oxyde dont l'étain est recouvert le rend très résistant. Cependant, il est décomposé par des acides et des bases concentrées avec dégagement d'hydrogène gazeux.

Cependant, l'oxyde d'étain (IV) est aussi inerte que l'oxyde de titane(IV).

Rappels Bibliographiques

L'étain possède deux degrés d'oxydation : +II et +IV, l'étain(IV) est plus stable puisque l'étain est un élément du groupe IV. Les composés d'étain(II) peuvent donc facilement être convertis en composés d'étain(IV). De nombreux composés d'étain sont des sels, mais il existe également un certain nombre de composés organiques de l'étain.

Ce métal précieux est très utilisé dans différents secteurs au vu de ses propriétés :

- L'étain est utilisé de nombreuses façons comme composant d'alliage, allié au cuivre pour former du bronze ou d'autres matériaux.
- Les soudures contenant du plomb ne peuvent plus être utilisées dans les appareils électroniques ; des alliages d'étain sans plomb avec du cuivre et de l'argent sont désormais utilisés, par exemple $\text{Sn}_{95.5}\text{Ag}_{3.8}\text{Cu}_{0.7}$ (point de fusion env. 220 °C).
- Les monocristaux d'étain de haute pureté conviennent également à la production de composants électroniques.
- La production de verre flotté.
- Des composés de l'étain sont ajoutés au PVC plastique comme stabilisants.
- Le tri butyle étain est utilisé comme additif antisalissure dans les peintures de navires et empêche l'encrassement des coques de navires, mais il est maintenant controversé et largement interdit.
- Le composé transparent d'oxyde d'étain et d'oxyde d'indium, il s'agit d'un conducteur électrique dans les dispositifs d'affichage tels que les écrans LC.
- Le dioxyde d'étain pur, blanc et peu dur possède une réfraction élevée de la lumière, il est utilisé dans le secteur de l'optique et comme agent de polissage doux.
- En technologie dentaire, l'étain est également utilisé comme composant d'amalgames pour les obturations dentaires.
- Les composés organiques très toxiques de l'étain sont utilisés comme fongicides ou désinfectants.
- L'étain est également utilisé à la place du plomb pour la coulée du plomb.
- L'étain métallique est également utilisé dans la fabrication de médicaments homéopathiques et comme antidote contre le ténia.
- La poudre d'étain était autrefois utilisée sous le nom d'Argent pour la production de faux papier d'argent et de fausse feuille d'argent.

2.4 Méthodes de caractérisation :

Des nombreuses techniques d'analyses ont été utilisées pour la caractérisation des nouveaux composés obtenus : Spectroscopie IR, UV-Visible, Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX), la diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre qui sont les méthodes les plus fiables pour les matériaux solides.

La caractérisation préliminaire par des méthodes spectroscopiques (IR, UV-vis) permet de sonder la matière pour obtenir des informations sur la structure des molécules qui la compose. Ces méthodes utilisent le même principe d'irradiation des substances par des ondes électromagnétiques. Suivant le domaine de longueur d'onde utilisée, cette radiation absorbée par le cristal variera avec la longueur d'onde imposée. L'intensité et la position du pic de l'absorption dans le spectre pourront donc être mises en corrélation avec des caractéristiques structurales de la molécule et permettront ainsi de localiser les atomes les uns par rapport aux autres à l'intérieur de la molécule.

2.4.1 Spectroscopie Infrarouge (IR) :

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse qualitative pour l'identification et la caractérisation des groupes fonctionnels présents dans les molécules par la mise en jeu des vibrations des liaisons entre les atomes [30].

Les spectres infrarouges des produits obtenus ont été réalisés sur deux spectrophotomètres :

- Transformée de Fourier Bruker Vertex 70 dans un domaine de 400 à 4000 cm^{-1} , du laboratoire des composants actifs et matériaux LCAM à l'université de Larbi Ben M'HIDI Oum El Bouaghi.
- Transformée de Fourier Agilent Cary 600, du Centre National de Recherche en Biotechnologie, Constantine.

2.4.2 Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une méthode qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée. Le spectre UV-visible représente le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde en nm [31]. Pour la caractérisation de nos produits, nous avons utilisé le DMSO comme solvant dans le domaine 200-800 nm.

Pour cela, nous avons utilisé les spectromètres UV-Visible suivants :

Rappels Bibliographiques

- Spectrophotomètre Optizen 2120 UV de l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale (UR-CHEMS) de l'université des frères Mentouri Constantine 1.

2.4.3 Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX) :

Le microscope électronique à balayage (MEB)[32]est l'équipement essentiel à la caractérisation des matériaux, notamment des métaux pour les caractériser en surface ou en coupe.

Caractérisation de la matière :

L'imagerie électronique permet la mise en évidence de nombreuses caractéristiques telles que la morphologie, l'état de surface, les différences de compositions chimiques et de nombreux autres détails microscopiques sur tous types de matériaux à l'aide de l'équipement à pression variable.

Nous observons donc les surfaces saines, polluées, avec défaut, sans défaut, faciès de rupture, zones de corrosion pour une analyse détaillée des matériaux et des surfaces.

Le MEB (SEM en anglais) utilisé est équipé d'une sonde élémentaire EDX permettant l'analyse chimique semi-quantitative [33]des zones d'intérêts.

Cette technique de détection permet d'identifier des éléments à partir du Beryllium, sur tous les éléments du tableau de Mendeleiev, et sur tout type de matériaux (minéral, organique, métallique). Nos moyens techniques permettent des analyses point par point, en profil ou par cartographie élémentaire.

L'étude par Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX) des composés ont été effectuée avec « Analysis station JED-2300 JEOL » de l'unité de recherche sciences des matériaux et applications (ENPC) de Constantine.

2.4.4 Étude structurale par diffraction des rayons X :

2.4.4.1 Étude par diffraction des rayons X sur monocristal :

Après les caractérisationsspectroscopiques préliminaires de nos produits synthétisés (IR, UV-vis et (EDX)), des cristaux ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale. Les collectes des données de diffraction ont été effectuées à l'aided'un diffractomètre à quatre cerclesBruker Kappa Apex II équipé d'un détecteur CCD

Rappels Bibliographiques

Apex II, de l'unité de recherche chimie de l'environnement et moléculaire structurale (UR-CHEMS) de l'université des frères Mentouri Constantine 1. Les radiations utilisées sont des radiations $K\alpha$ du molybdène ($\lambda=0.7107\text{\AA}$).

Les deux étapes essentielles dans la détermination des structures cristallines sont:

- La collection et le traitement des données issues de la diffraction des rayons X par les plans de réseau cristallin.
- La résolution et l'affinement de la structure

Les résolutions des structures cristallines des composés obtenus ont été effectuées à l'aide de la chaîne de programmes WinGX [35]. Les solutions ont été proposées par le programme Sir 92 [36] et les différents affinements ont été effectués par le programme SHELXL-97 [37] ; les calculs géométriques pour positionner les atomes d'hydrogène ont été réalisés au sein de la chaîne de programmes WinGX [35]. Les dessins des molécules ont été obtenus par le programme ORTEP3 [38] et le programme Mercury [39].

Le suivi de l'affinement de la structure est contrôlé par trois facteurs :

- Le facteur de reliabilité pondéré wR
- Le facteur reliabilité R
- L'estimé de la variance S ou G ou G (Goodness of fit)

2.4.4.2 Étude par diffraction des rayons x sur poudre :

Le principe de la diffraction des rayons X par les poudres est le même que pour la diffraction des rayons X sur monocristal. Cette méthode est utilisée pour l'identification des phases et l'indexation des diagrammes de poudre [40] afin de déterminer les paramètres de la maille cristalline et même la structure cristalline (utilisation d'un enregistrement long).

La seule étude par diffraction des rayons X sur poudre que nous avons menée sur le composé (Bis 1,10-phenanthroline *cis* di fluoro bis oxalate stannate (IV) dihydrate) a été effectuée sur le diffractomètre « PANalytical X'Pert PRO » du centre de recherche en mécanique de Constantine. Le balayage du domaine angulaire $[10^\circ-80^\circ]$ avec un pas de 0.013° , a été effectué avec la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) à température ambiante en utilisant le mode de balayage $\Theta/2\Theta$.

2.5 Aspects généraux et estimation théorique sur la polarisation et l'optique des matériaux

L'œil humain est limité à l'observation de la gamme spectrale dite visible (400 nm-780 nm) et légalement par son pouvoir de séparation (environ une minute d'arc). Afin de dépasser cette limite, l'homme a développé des outils pour contrôler la lumière et mieux observer la nature qui l'entoure. Ces outils ont permis de comprendre les comportements de la lumière comme la réfraction, la réflexion, la diffusion, etc. Au XX^e siècle, les expériences sur l'effet photoélectrique ont permis de comprendre que la lumière se comporte comme des particules de lumière appelée photons [41].

Chaque photon possède sa propre énergie E qui est reliée à sa fréquence ν par la constante de Planck : $E = h\nu$.

Deux photons identiques fusionnent ensemble pour n'en faire qu'un avec le double d'énergie ou encore un photon de grande énergie se scinde en deux photons de moindre énergie.

Une des premières démonstrations théoriques d'un effet non-linéaire est l'absorption de deux photons, par Maria Goppert-Mayer en 1931 [42]. L'absorption à deux photons est un processus où un électron est promu à un niveau supérieur en absorbant l'énergie de deux photons simultanément. Cependant, il a fallu attendre plusieurs années avant la première observation expérimentale de l'optique non-linéaire car la probabilité d'occurrence dépend de la présence de plusieurs photons au même moment, c'est-à-dire qu'il faut utiliser des sources lumineuses très intenses pour voir un effet non-linéaire. Ces sources très intenses sont apparues avec l'avènement du laser en 1960 [43].

Pour la première fois, ils détectent la transmission du signal de second harmonique émis par une lame de quartz à faces parallèles, illuminée par un faisceau focalisé issu d'un laser à rubis émettant à 694.3 nm des impulsions d'une durée d'environ une milliseconde (par Franken et *al* [44]). N. Bloembergen et *al* [45], furent ensuite les premiers, en 1962, à développer de manière théorique ce phénomène appliqué aux surfaces dans une configuration de réflexion. Pour cela, ils résoudre les équations de Maxwell pour les diélectriques non linéaires.

Le domaine de l'optique non linéaire ne cesse d'évoluer d'année en année et suscite de plus en plus d'intérêts dans divers domaines (médical, militaire...). Aujourd'hui, différentes applications sont développées, parmi lesquelles :

Rappels Bibliographiques

- Le guidage d'ondes lumineuses (fibres optiques), utilisé dans les télécommunications pour échanger une information quelconque (texte, image et/ou vidéo) avec des vitesses beaucoup plus importantes que les systèmes électriques et électroniques. Cette fonction trouve également des applications en médecine. En chirurgie, par exemple, un faisceau laser est guidé par une fibre optique afin de découper une tumeur ou de réparer une rétine.
- L'oscillation paramétrique, principalement utilisée pour produire des lumières avec des longueurs d'onde impossibles à obtenir avec les lasers habituels ou encore lorsque ce laser spécifique existe mais qu'il est difficile de le miniaturiser.

Toutes ses propriétés optiques non linéaires regroupent l'ensemble des phénomènes optiques présentant une réponse non linéaire par rapport au champ électrique ζ , c'est-à-dire une réponse non proportionnelle au champ électrique ζ .

2.5.1 Mécanisme de polarisation

Les interactions électrostatiques gouvernent une grande variété de phénomènes physiques. Dans cette perspective, la polarisabilité et le dipôle électrique, qui caractérisent de manière globale les propriétés électriques microscopiques d'un système, apparaissent comme des grandeurs fondamentales pour comprendre les propriétés des atomes, des molécules et des agrégats. Elles permettent de comprendre les effets d'interactions interatomiques ou intermoléculaires (les différents types de liaison chimique, les phénomènes de collision, de diffusion) et les effets d'interaction matière/rayonnement (qui conduisent, à l'échelle macroscopique, aux propriétés optiques des milieux).

Quand un matériau est soumis à un champ électrique, les nuages électroniques des atomes constituant la matière se déforment, si bien que les noyaux ne se trouvent plus confondus avec le centre de charge des électrons ; "le milieu est dit polarisé" [46]. Le champ de polarisation $P\vec{}$, est localisé dans le milieu diélectrique et peut avoir plusieurs origines, dont les principales sont citées [47].

- La polarisation électronique : est présente quel que soit l'état du matériau, et traduit la modification de la répartition des charges internes à chaque atome ; sous l'effet du champ électrique, les barycentres des charges positives du noyau et négatives du nuage électronique se dissocient, ce qui donne naissance à un moment dipolaire induit, comme le montre la figure.

Rappels Bibliographiques

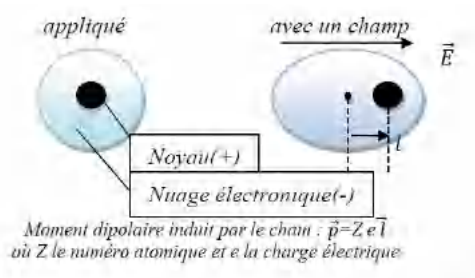


Figure : Principe de la polarisation électronique

2.5.2 Estimation par les méthodes de mécanique quantique des tenseurs α , β :

L'estimation des polarisabilités et des hyper polarisabilités s'opère en deux étapes :

- La première, consiste en une optimisation géométrique de la structure considérée, afin de déterminer l'énergie minimale qui lui est associée.

Deux méthodes ont été utilisées :

La méthode Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT utilisant la fonctionnelle PBE avec différents niveaux des bases d'orbitales atomiques. L'estimation des polarisabilités et des hyper polarisabilités constitue la deuxième étape.

Une fois la géométrie optimale a été obtenue, la polarisabilité et l'hyper polarisabilité du premier ordre ont été calculées utilisant la méthode de champ fini (finited field FF). Dans cette approche, la polarisabilité α_{ij} et les hyper polarisabilités β_{ijk} sont obtenues par dérivations numériques successives du moment dipolaire ou de l'énergie totale par rapport aux composantes du champ électrique dans la limite d'un champ nul. En pratique, des champs électriques de l'ordre de 10^{-3} u.a dans les directions x, y et z sont appliqués aux systèmes étudiés. Cette valeur qui la valeur par défaut utilisée par le logiciel Gaussian.

L'étude théorique d'optique non linéaire a été réalisée par MrDjebar Hadji au laboratoire de modélisation et méthode de calcul, de l'université Moulay Tahar, Saida.

2.6 Méthodes expérimentales :

Synthèse :

Tous les composés hybrides obtenus dans les systèmes $\text{SnF}_2\text{-SnCl}_2\text{-H}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ ont été synthétisés par réactions en phase aqueuse dans un milieu acide. Pour le système SnCl_2 , le sel de métal et le ligand organique sont dissous puis mélangés échauffant pendant 2h à

Rappels Bibliographiques

70°C. Pour les systèmes SnF₂-SnCl₂-H₂(C₂O₄), les synthèses ont été réalisées à température ambiante avec différents rapports Métal/Ligand.

Les solvants et réactifs utilisés comme précurseurs pour les différentes synthèses sont des produits commerciaux :

- Chlorure d'étain (II) dihydraté SnCl₂, 2 H₂O
- Fluorure d'étain (II) SnF₂
- 6-phenyl 2,4,7-pteridine triamine
- 4-Amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-one
- 2-Amino-4-hydroxy-6-methyl pyrimidine
- 2-Amino-4-methoxy-6-methyl pyrimidine
- Hydroxybenzopyridine
- O-amino benzoylhydrazide
- Pyridine
- 2-Amino pyridine
- 4-Amino pyridine
- 1,10-Phenontroline
- Acide oxalique dihydraté C₂H₂O₄, 2H₂O
- Acide hydrochlorique HCl 37%
- Ethanol
- Methanol

Rappels Bibliographiques

2.7 Références :

- [1] Chou Kung Tu, Lu Chao-Fa, T'ang Yu-Ch'I, *Huaxue Xuebao* 25 65-72, (1959).
- [2] J. McCaffery Anthony, N. Schatz Paul, T. E. Lester, *Journal of Chemical Physics* 50(1), 379-385, (1969).
- [3] M. Ibarra-Rodríguez, B. Muñoz-Flores, H. Dias, I. Hernández-Ahuactzi, M. Sánchez, V. Jiménez-Pérez, *Arab. J. Chem.* (2017) in press.
- [4] A. Kessentini, M. Belhouchet, Y. Abid, C. Minot, T. Mhiri, *Spectrochim. Acta* 122, 476-481, (2014).
- [5] A. Kessentini, M. Belhouchet, J.J. Sunol, Y. Abid, T. Mhiri, *Spectrochim. Acta* 134 28-33, (2015).
- [6] H. Abbas, M. Shkir, S. Alfaify, *Arab. J. Chem.* (2015).
- [7] H. Dammak, H. Feki, H. Boughzala, Y. Abid, *Spectrochim. Acta* 137, 1235-1243, (2015).
- [8] J. Zou, Y. Li, Zhang, Guo, X. Liu, M. Wang, L. Cai, Y. Lu, J. Huang, *Inorg. Chem.* 46, 7321-7325, (2007).
- [9] H. Abid, A. Samet, T. Dammak, A. Mlayah, E.K. Hlil, Y. Abid, *J. Lumin.* 131, 1753-1757, (2011).
- [10] T. Dammak, H. Boughzala, A. Mlayah, Y. Abid, *J. Lumin* 173, 213-217, (2016).
- [11] C. Hrizi, N. Chaari, Y. Abid, N. Boudjada, S. Chaabouni, *Polyhedron* 46, 41-46, (2012).
- [12] A. Kessentini, M. Belhouchet, J.J. Sunol, Y. Abid, T. Mhiri, *Mol. Struct.* 1039, 207-213, (2013).
- [13] C. Hrizi, A. Samet, Y. Abid, S. Chaabouni, M. Fliyou, A. Koumina, *J. Mol. Struct.* 992, 96-101, (2011).
- [14] S. Hajlaoui, I. Chaabane, A. Oueslati, K. Guidara, *Solid State Sci.* 25, 134-142, (2013).
- [15] L. Dou, Y. Yang, J. You, Z. Hong, W. Chang, G. Li, *Nat. Comm.* 5, 5404, (2014).
- [16] H. Xia, J. Li, W. Sun, L. Pen, *Chem. Commun.* 50, 13695-13697, (2014).
- [17] H. Schmidt, *Journal of Non-Crystalline Solids* 73, 681-691, (1985).
- [18] Tshabalala, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 406, 178-184, (2015).

- [19] H.A. Petrosyan, H.A. Karapetyan, M.Yu. Antipin, A.M. Petrosyan, *Journal of Crystal Growth* 275 (1-2), pp. 1919-1925, (2005).
- [20] T. Dammak, N. Fourati, Y. Abid, H. Boughzala, A. Mlayah, C. Minot, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 66 (4-5), pp. 1097-1101(2007).
- [21] E. de Matos gomes, V.H. Rodrigues, M.M.R. Costa, M.S. Belsley, P.J.M. Cardoso, C.F.Goncalves, F. Proenca, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (8), pp. 2521-2528, (2006).
- [22] S. Gokul Raj, G. Ramesh Kumar, R. Mohan, B. Vaghese, R. Jayavel, *J. Mol. Struct* 825 (1-3), pp. 158-164, (2006).
- [23] S. Gokul Raj, G.R. Kumar, R. Mohan, R. Jayavel, *Acta Crystallographica Section E:Structure Reports Online* 62 (5), pp. 1704-1706, (2006).
- [24] Wu, Jingyun, *Journal of Solid State Chemistry* 265, 227-236, (2018).
- [25]Paquet, *Nanoscale* 10(15), 6911-6921, (2018).
- [26]Hou, Minggang,*Journal of Molecular Spectroscopy Catalysis Science & Technology* 7(6), 1394-1403, (2017).
- [27] G. Audia, O. Bersillonb, J. Blachotb, AH. Wapstrac, *Physique Nucléaire. A* 729, p 3-128, (2003).
- [28]L.Mory,E. Pichelkastner , B. Höfler ,*Dictionnaire en étain de Bruckmann*, (1977).
- [29] KA. Yener, A. Adriaens, B .Earl, H.Özbal,*Mining and Metal Production Through The Ages. The British Museum Press, Londres*, p181-197, (2003).
- [30]J .Keirsse, spectroscopie infrarouge déportée, mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métaboliques et la sécurité microbiologique (Doctoral dissertation, Université Renne I)
- [31]A .Gratien, spectroscopie ultraviolet –visible et infrarouge de molécules clés atmosphérique (Doctoral dissertation, Université Paris –Est
- [32] D.B. Williams, J.I. Goldstein, D.E.Newbury (eds) ,*X-ray Spectrometry in Electron Beam Instrttments. Plenum Press New York*, (1995)

- [33] P. Goldstein, DE. Newbury, P. Echlin, DC .Joy, AD Jr. Romig, CE. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 2nd ed. Plenum Press New York, (1992)
- [34] DE. Newbury Surface and Microanalysis Science Division, National institute of Standards and Technology, Building 222, Room A1 13, Gaithlersburg, MD 20899 Standard less Quantitative Electron-Excited X-ray Microanalysis by Energy-Dispersive Spectrometry: What Is Its Proper Role?
- [35] Farrugia, L.J., *Appl. J., Crystallogr.*, 32, 837-838, (1999).
- [36] A .Snell, G. Kehr, B. Wibbeling, R. Fronlich, G. Erker, *Zeitschrift Fur Naturforschung B*, 58(9), 838-842, (2003) .
- [37] Sheldrick, G.M. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst Struct Commun* C71, 3-8, (2015).
- [38] L. Farrugia, ORTEP for Windows-A vesrion of ORTEP-III, *J. Appl. Crystallogr.* 30, 565, (1997).
- [39] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. ven de Streek, *Mercury: visualization and analysis of crystal structures*, *J. Appl. Cryst.* 39, 453–457, (2006).
- [40] F. Serna, J. Lagneau, J. M. Carpentier, *Chim. Nouv.*, 1-12
- [41] A. EINSTEIN, *Annalen der Physik* 17, p. 132, (1905).
- [42] M. Goppert-Mayer et M. Born. *Annalen der Physik* 401, p. 273, (1931).
- [43] T.H. Maiman, *Nature* 187, 4736, 493-494, (1960).
- [44] P. A. Franken, Hill, A. E, W, Peters et C. et Weinreich, *G. Phys. Rev. Lett.*, 7, 118, (1961).
- [45] N. Bloembergen et P. S. Pershan, *Phys. Rev.*, 128, 606-622, (1962).
- [46] N. Bloembergen, Benjamin, New York, (1965).
- [47] J. P. Perez, R. Carles et R. Fleckinger, *Electromagnétisme*, Masson, (1996).

3. Partie II : Partie Expérimentale

Partie II.1 : Synthèse et étude structurale de nouveaux matériaux hybride de formule générale $[\text{SnCl}_6 \text{ n}'[\text{RH}].\text{n H}_2\text{O}]$

3.1 Chapitre 1:

Synthèse, caractérisation et étude structurale de deux composés hybrides $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_7)\text{SnCl}_6.2(\text{H}_2\text{O})$ et $2(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O})\text{SnCl}_6.2\text{Cl}.\text{H}_2\text{O}$.

3.1.1 Introduction :

Dans ce chapitre on s'intéresse à l'association du chlorure d'étain (SnCl_2 , qui possède plusieurs propriétés) avec des molécules organiques biologiquement actives pour créer de nouvelles structures tridimensionnelles.

La recherche bibliographique sur les deux ligands organiques de ce chapitre montre que le premier ligand issu de dérivés de pteridine présente plusieurs atomes d'azote. Cette molécule est utilisée dans différentes réactions pour les enzymes, ces dérivés de pteridine sont des cofacteurs importants dans les réactions redox biologiques et les complexes de ces dérivés avec les métaux ayant des activités catalytiques, et sont très utilisés dans le domaine des anti-tumeurs [1-5].

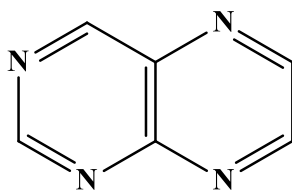


Schéma du ligand Pteridine

La deuxième structure est basée sur le 4-amino anti-pyridine (4-Amino-2, 3-diméthyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-one) qui englobe un cycle de pyrazolone, un cyclephényl, deux groupes méthyl et un amino groupe. Le cycle de pyrazolone est la clé pour un grand nombre de composés thérapeutiquement actifs [6]. Il est très important en pharmacologie, surtout dans la classe des agents anti-inflammatoires non stéroïdiens [7-13] qui sont utilisés dans le traitement de l'arthrite. D'autres agents musculo-squelettiques sont également largement utilisés dans la préparation de colorants et de pigments. Ces dérivés possèdent un énorme potentiel d'applications en biologie [14-16].

Les dérivés de 4-amino antipyrine sont également très utilisés en tant qu'analgésiques [17], antidépresseurs [18], antibactériens [19-23] et comme régulateurs de croissance des plantes [24,25] dans les cliniques et les domaines pharmacologiques pour traiter diverses maladies virales. En dehors de cela, on signale des activités antimicrobiennes dans les complexes métalliques [26,27].

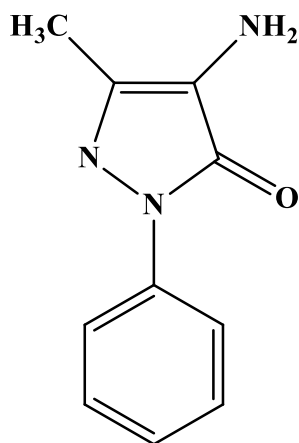


Schéma du ligand 4-Amino antipyrine

Les deux nouvelles structures de formule $[\text{SnCl}_6, [\text{RH}]_n^{n+}, n \text{ H}_2\text{O}]$ (RH^{n+} = molécule organique protonnée). Les entités SnCl_6 sont isolées et reliées aux cations ammonium par des liaisons hydrogène pour donner naissance à de nouvelles structures avec énormément de propriétés dans différents domaines.

3.1.2 Synthèse, caractérisation par spectroscopie infrarouge des deux composés I : $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_7\text{Sn Cl}_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ et II : $2(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}) \text{SnCl}_6 \cdot 2\text{Cl} \cdot (\text{H}_2\text{O})$

3.1.2.1 Synthèse des deux composés :

Les deux composés ont été obtenus à partir d'un mélange d'une quantité du ligand et de (1 mmol) de sel d'étain $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le mélange est dissout dans un volume de 10 ml $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (37%). Les deux solutions sont portées à une température de 70°C sous agitation pendant 2h. Après une évaporation lente (quelques semaines) à l'air libre, des cristaux jaune (pour le composé I) et transparents (pour le composé II) ont été obtenus.

Les quantités des ligands pour les deux composés sont :

-I: 6-phenyl 2, 4, 7-pteridine triamine: (1 mmol, 0.253g).

-II: 4-Aminoantipyrine: (2 mmol, 0.609g).

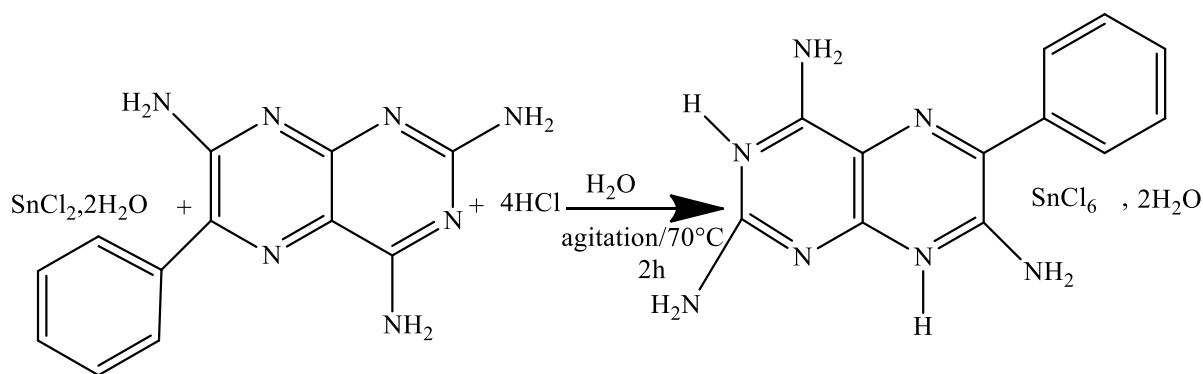


Schéma réactionnel simplifié de la synthèse de composé I

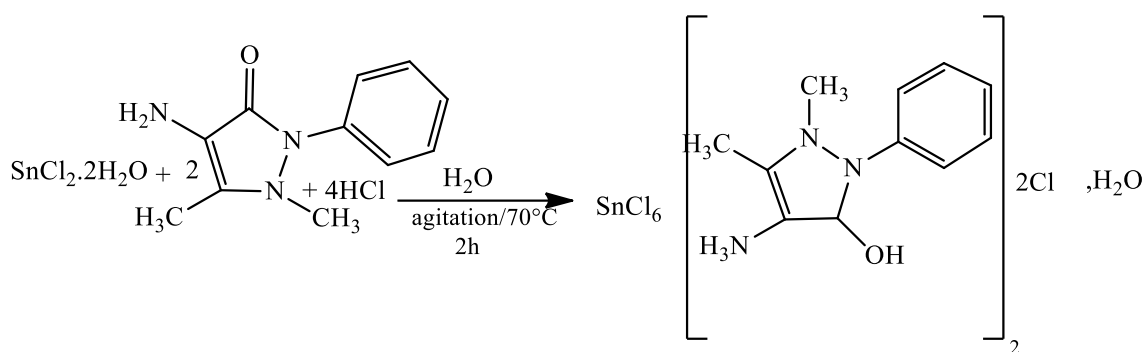


Schéma réactionnel simplifié de la synthèse du composé II

3.1.2.2 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier :

Pour obtenir plus d'informations sur les groupes fonctionnels présents dans la structure et leurs vibrations, nous avons étudié l'absorption infrarouge à température ambiante. Les spectres infrarouges pour les deux composés ont été enregistrés sur des pastilles contenant le produit pur.

L'analyse du composé I a été réalisée sur un spectrophotomètre de « transformée de Fourier Bruker vertex 70 », celle du composé II sur un spectrophotomètre de « transformée de Fourier Agilent Cary 600 ». Les deux analyses ont été effectuées dans le domaine 400 à 4000 cm^{-1} .

L'examen des spectres infrarouges pour les deux composés présentent deux séries de bandes de transmittance :

Pour le composé I : 6-phenyl 2, 4,7-pteridinium triamino hexachlorostannate IV di hydraté

Le spectre (Figure 1) présente deux régions : ainsi les vibrations sont consignées dans le (Tableau 1)

Tableau 1 : Bandes de vibrations

ν (cm^{-1})	Bandes de vibrations
ν (O-H) _{elongation}	3756
ν (O-H) _{déformation}	3652
ν (NH ₂) _{asym}	3576.42
ν (NH ₂) _{sym}	3389.09
ν (C-H)	3271.72
ν (N-H ⁺)	3181.44
(C=C)	1675.67
(C-N) _{sym}	1390.96
δ (C-NH ₂) _{cisaillement}	1291.248
ν (C=N-C), ν (C=C-C); ν (C-C=N)	1000-552
ν (Sn-Cl) [28]	466.20

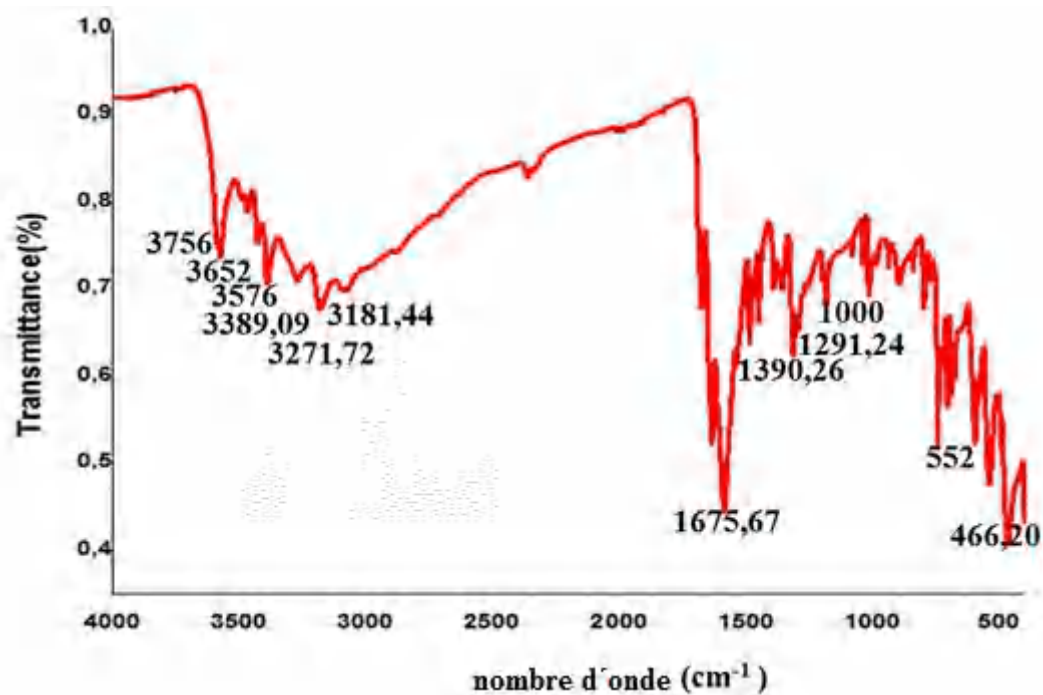


Figure 1 : Spectre infrarouge de 6- phenyl 2,4,7-pteridinium triamino hexachlorostannate IV di hydraté.

Le spectre (Figure2)d'absorption infrarouge de:Bis 4-aminium antipyrine hexachlorostannate IV di Chloride mon hydratéprésentent des pics de vibrations, les assignements sont consignés dans le (Tableau2).

Tableau 2: Bandes de vibrations.

ν (cm ⁻¹)	Bandes de vibrations
ν (NH ₃ ⁺)[29]	3300 -2500
ν (CH ₃)étirement antisymétrique	3104.97-3060.55
ν (CH ₃)étirement symétrique	2800-2771
ν (CH ₃)torsion	1266
ν (CH ₃)bascule	1003-1070
ν (C-H) aromatique	1003-1266
ν (C-H) aromatique substitué	900-600
ν (O-H)	3600-3200

ν (C-N)	2771
ν (Sn-Cl)	450

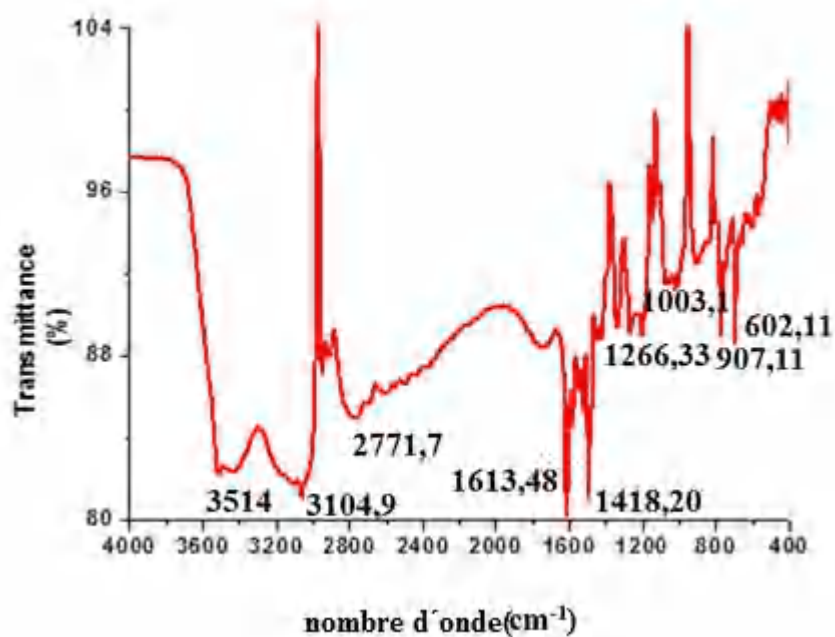


Figure 2 : Spectre infrarouge de

bis 4-Aminium-2, 3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-ol hexachlorostannate IV di Chloride monhydraté

Les interactions entre les différentes parties:(cations,anions, eau et les ions chlorure)influent sur le déplacement des bandes d'absorption dans le spectre IR de composé.

3.1.3 Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX) :

La (Figure 3) montre l'image prise par le microscope électronique à balayage (MEB) des cristaux du 6-phenyl 2,4,7-pteridinium triamino hexachlorstannate IV di hydraté. L'agrandissement à 200 μm de notre échantillon cristallin montre la présence de cristaux sous forme d'aiguilles et de plaquettes avec des faces bien définies.

La composition en un point défini par le curseur est rapportée dans le (Tableau 3), les différents pics qui confirment la présence des éléments constituant notre composé (Figure4).

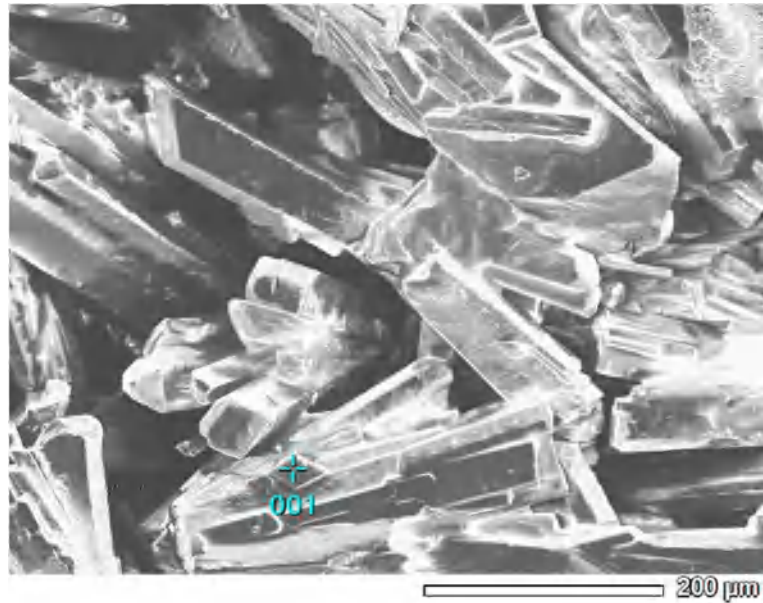


Figure 3 : Image de microscopie électronique à balayage du composé I

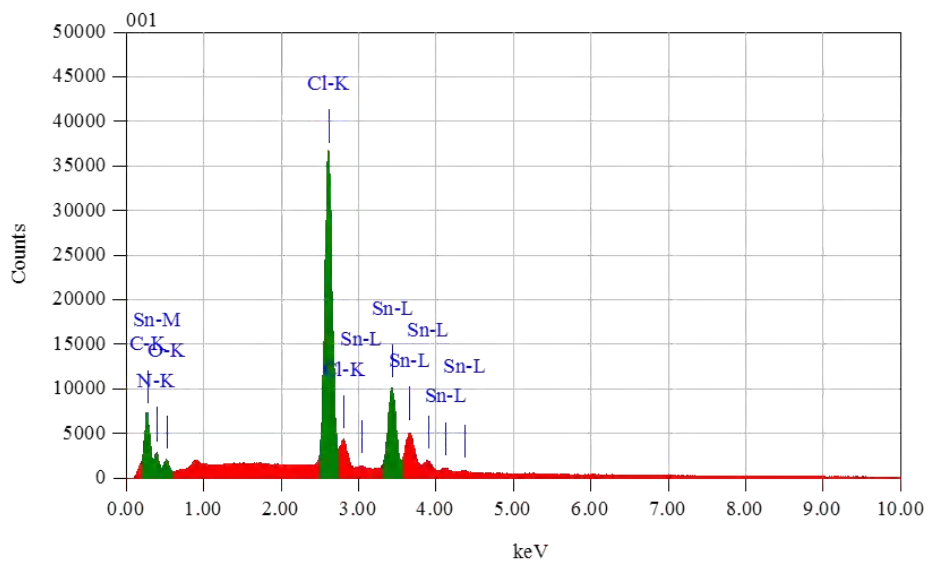


Figure 4: Spectre EDS d'un point du cristal du composé I

Tableau 3: Analyse élémentaire du composé I

Méthode d'analyse quantitative sans standard ZAF					
Coefficient de fitting : 0.0715C K* (Exclu)					
Elément	(keV)	Masse%	Sigma	Atome%	K
N K	0.392	16.83	0.10	34.42	28.5853
O K	0.525	23.87	0.14	42.72	11.7207
Cl K	2.621	15.10	0.04	12.19	19.0618
Sn L	3.442	44.20	0.15	10.67	40.6321

3.1.4 Enregistrement des intensités et étude Cristallographique :

Un bon monocristal a été sélectionné sous un microscope optique puis monté sur une tête goniométrique qui sera placée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Bruker APEXII équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD.

On utilise la radiation monochromatique $K\alpha$ de Molybdène ($MoK\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$).

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats des affinements sont consignés dans le (Tableau 4).

L'étude cristallographique et les représentations graphiques des deux composés hybrides ont été réalisées à l'aide de l'interface wingx[34] et des logiciels ORTEP [35], Mercury [36]

3.1.4.1 Résolution de la structure :

Les deux structures ont été résolues dans les groupes d'espace $P2_12_12_1$ pour le composé I et $P-1$ pour le composé II. Les paramètres des mailles cristallines, les données cristallographiques et les résultats des affinements sont consignés dans le (Tableau 4)

Les solutions des structures ont été trouvées par le programme Sir92 [37] puis affinées par à l'aide du programme SHLEXL97 [38]. Les atomes d'hydrogènes liés aux atomes de carbone ont été placés par calculs géométriques, les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et les fonctions amine ont été localisés sur les cartes des différences de fourrier.

Tableau 4 : Données cristallographiques et résultats des affinements des composés étudiés

Composés	I	II
Formule	C ₁₂ H ₁₃ N ₇ SnCl ₆ .2(H ₂ O)	2(C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O) SnCl ₆ 2Cl.(H ₂ O)
Mr (g/mol)	622.71	830.82
Temperature (K)	293	293
Longueur d'onde (Å)	0.71073	0.71073
Système cristallin	Orthorhombique	Triclinique
Grouped'espace	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1
a (Å)	9.610 (5)	9.389 (5)
b (Å)	13.614 (5)	11.520 (5)
c (Å)	16.673 (5)	16.571 (5)
α (°)	90	73.649 (5)
β (°)	90	82.273 (5)
γ (°)	90	70.081 (5)
V (Å ³)	2181.3 (15)	1615.5 (12)
Z	4	2
Dcal	1.896	1.708
Réflexions mesurées	24574	103283
Réflexions Indépendantes / R _{int} [F ₀ ≥ 4σ(F ₀)]	10399/0.037	27404/0.049
Data/restraints/paramètres	10399/0/283	9132/0/361
Réflexions avec [I > 2σ(I)]	7436	21618
R1 / wR2 [I > 2σ(I)]	0.037/0.065	0.038/0.148

G.O.F	0.96	1.18
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$ (e Å ³)	0.71/-0.42	2.17/-2.85
$\theta_{\max}/\theta_{\min}$ (°)	36.4 / 2.9	45.7 / 1.3
h	-16 → 15	-18 → 18
k	-19 → 22	-23 → 23
l	-27 → 22	-33 → 32

3.1.5 Structure moléculaire du composé (C₁₂H₁₃N₇)Sn Cl₆·2(H₂O) :

3.1.5.1 Description de la structure cristalline du composé(C₁₂H₁₃N₇) Sn Cl₆·2(H₂O):

L'unité asymétrique du composé 6-phenyl2,4,7-peteridinium triamine hexachlorstannate IV di hydraté est formée de chlorure d'étain (IV), de 6-phenyl2,4,7- peteridine triamine deux fois protonnés et deux molécules d'eau(Figure 5), tous les atomes sont en positions générales.

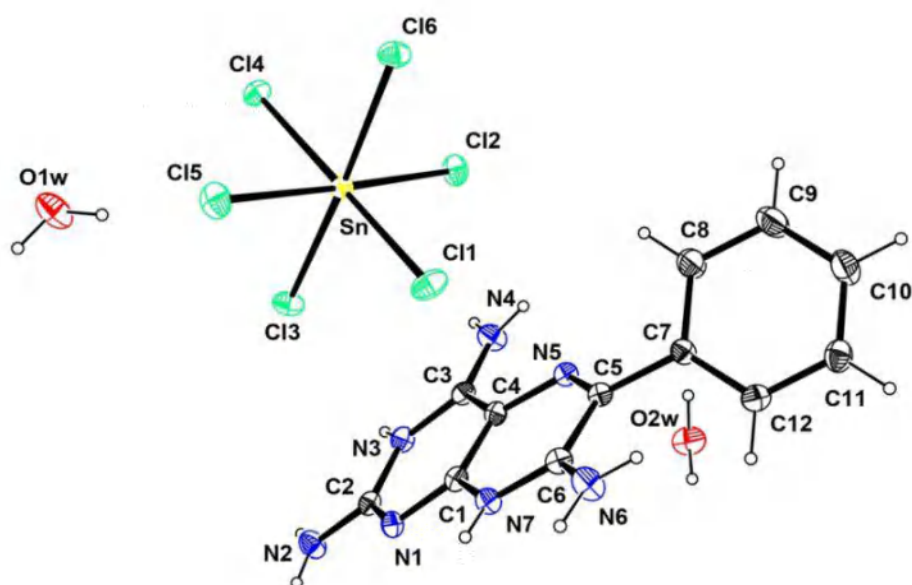


Figure5: Unité asymétrique du composé(C₁₂H₁₃N₇)SnCl₆·2(H₂O).

La maille élémentaire du composé contient quatre unités asymétriques (Figure6). Ces entités sont symétriques les unes par rapport aux autres par les éléments de symétrie qui sont les axes hélicoïdaux $2_12_12_1$ selon les trois directions.

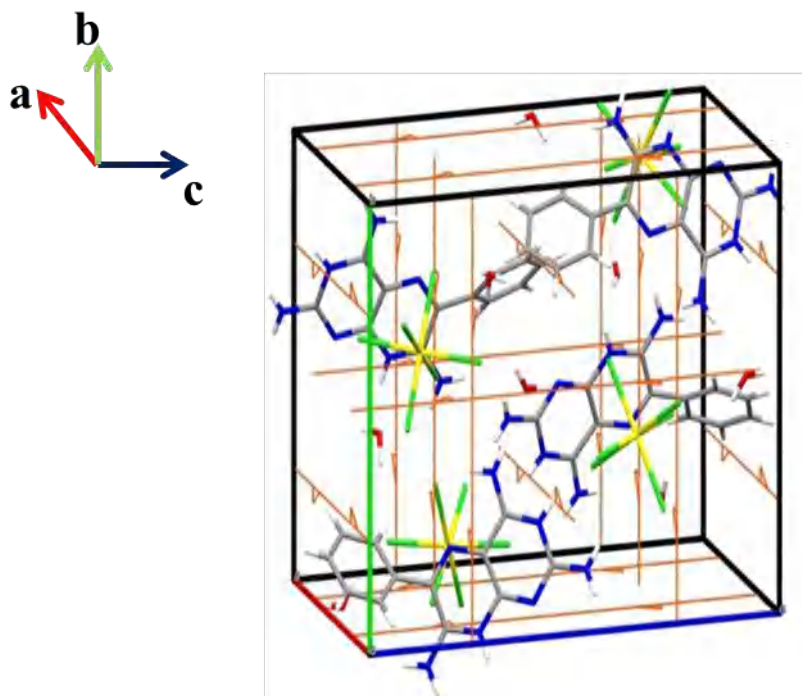


Figure 6 : Maille élémentaire du composé($C_{12}H_{13}N_7$) $SnCl_62(H_2O)$.

La partie cationique représentée par la molécule de 6-phenyl2,4,7-peteridinium triamine n'est pas plane. L'angle entre le cycle phényle et les deux cycles du 2, 4, 7-peteridinium triamine est de 43.05° (Figure7).

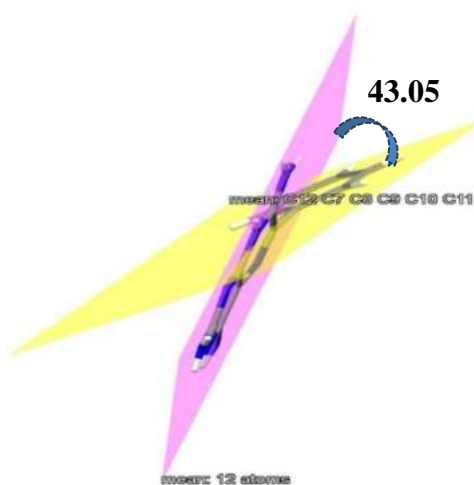


Figure 7: Angle entre les deux plans du cation.

Les sites favorables de protonation de la molécule 6-phenyl 2, 4, 7-peteridine triamine rapportés dans la littérature sont présentés dans la (Figure 8).

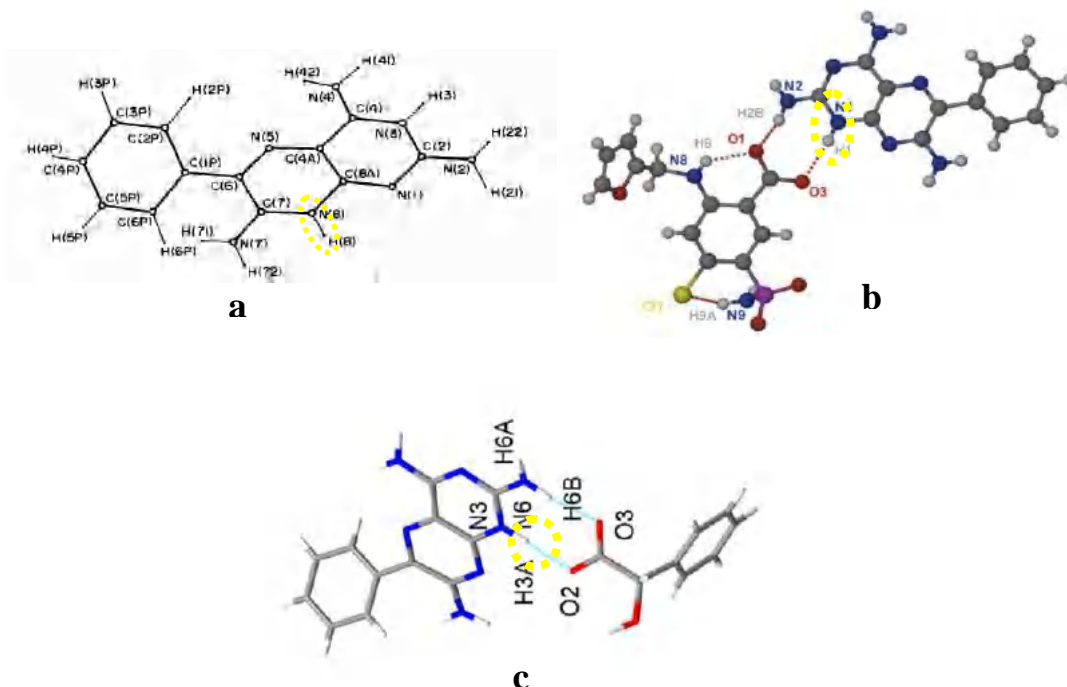


Figure 8 : Les sites de protonation favorables du 6-phenyl 2,4,7-peteridinium triaminé dans les littératures [28,39,40].

Le cation $[C_{12}H_{11}N_7]^{2+}$ (6-phenyl 2, 4,7-peteridinium triamine) est doublement protonné sur les deux sites N (3) et N (7), ce qui a été confirmé par spectroscopie IR avec la présence du pic caractéristique (N-H⁺, 3181.44 cm⁻¹). De même l'étude structurale par diffraction des rayons x sur monocristal a montré une évolution dans les longueurs et angles de liaison ; à ce titre, les angles internes des azotes protonnés (N (3) et N (7)) ont augmenté de 2° ou 3° par rapport au ligand initial [43]. Les angles après protonation sont de (C2-N3-C3=123.1(3) ° et C1-N7-C6=122.7(3) °).

Enchaînement des cations organiques :

L'arrangement des cations organiques dans le réseau (portion comprise entre $a = 0$ et $a = \frac{1}{2}$) est représenté en figure 9. On distingue des files en zigzag parallèles à l'axe c (en $b = 0$).

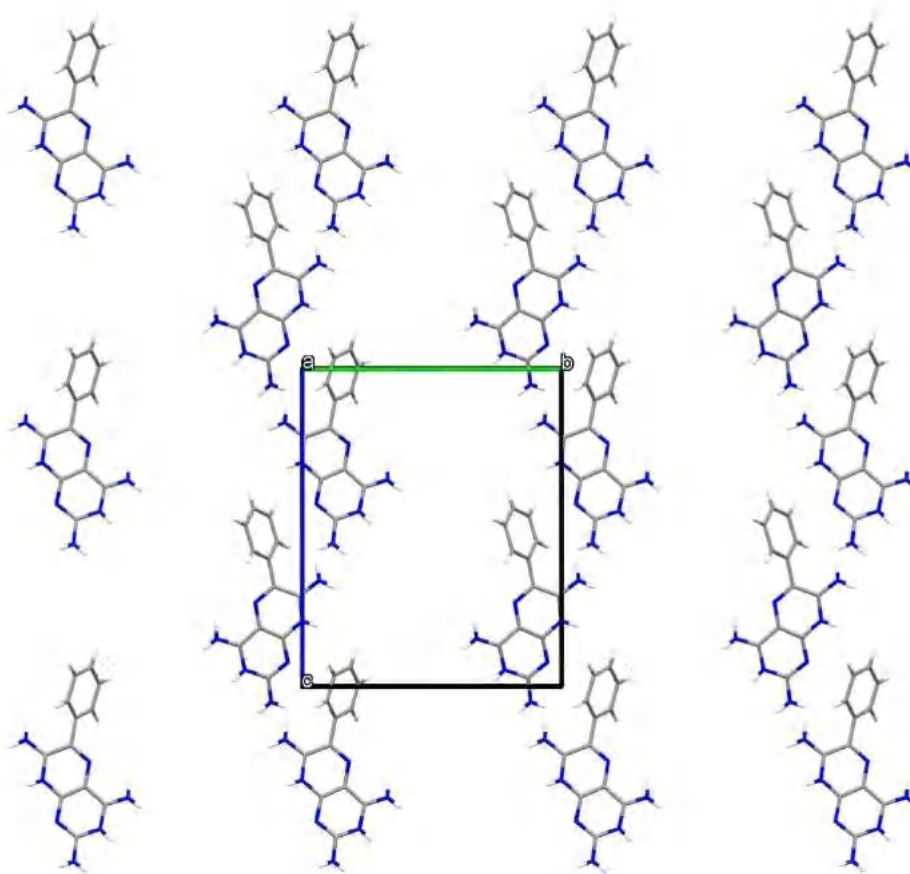


Figure 9 : Projection des cations organiques sur le plan (b, c)
pour la portion $[a = 0, \frac{1}{2}]$.

La partie anionique de notre structure est formée par l'hexachlorure de l'étain $[\text{Sn Cl}_6]^{2-}$. L'octaèdre $[\text{Sn Cl}_6]^{2-}$ est quasi régulier avec un degré d'oxydation +4 pour l'étain (Figure 10). L'atome d'étain est en position générale avec des distances Sn-Cl et des angles de liaisons Cl-Sn-Cl supérieurs à ceux rapportés par la littérature [40,41].



Figure 10 : Environnement de l'étain.

Les longueurs de liaisons $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ sont comprises entre 2.3967(12) Å et 2.4671(11) Å ; la valeur moyenne des longueurs de liaisons dans $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ (2.4319 Å) est légèrement plus grande que les liaisons SnCl_6 trouvées dans la littérature [14,15].

Les valeurs des angles de liaisons dans le plan de l'octaèdre s'écartent de 90° (Cl-Sn-Cl allant de $86.93(4)^\circ$ à $93.28(5)^\circ$), les angles axiaux Cl-Sn-Cl ont une valeur moyenne de $177,70^\circ$. Les angles de liaisons au sein de l'entité anionique sont en accord avec d'autres études contenant l'anion $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ et présente une légère distorsion par rapport aux angles droits. Les angles et longueurs de liaisons de l'octaèdre sont reportés dans les tableaux de l'annexe I.

Enchaînement des octaèdres $[\text{SnCl}_6]$:

Les chaînes d'octaèdres $[\text{SnCl}_6]$ présentent des files qui se développent le long de l'axe c. Ces files sont légèrement ondulées et « zigzaguent » autour de l'axe $a = \frac{1}{4}$ et $a = \frac{3}{4}$. L'enchaînement de ces octaèdres $[\text{SnCl}_6]$ est aussi visible selon l'axe a, où ces files « zigzaguent » autour des axes $c = \frac{1}{4}$ et $c = \frac{3}{4}$. Cet ensemble d'octaèdres $[\text{SnCl}_6]$ forme une double couche parallèle au plan (a, c).

Les atomes de chlore présents dans les octaèdres (aux sommets des octaèdres $[\text{SnCl}_6]$) jouent le rôle d'atomes accepteurs via des interactions électrostatiques faibles (Figure 11).

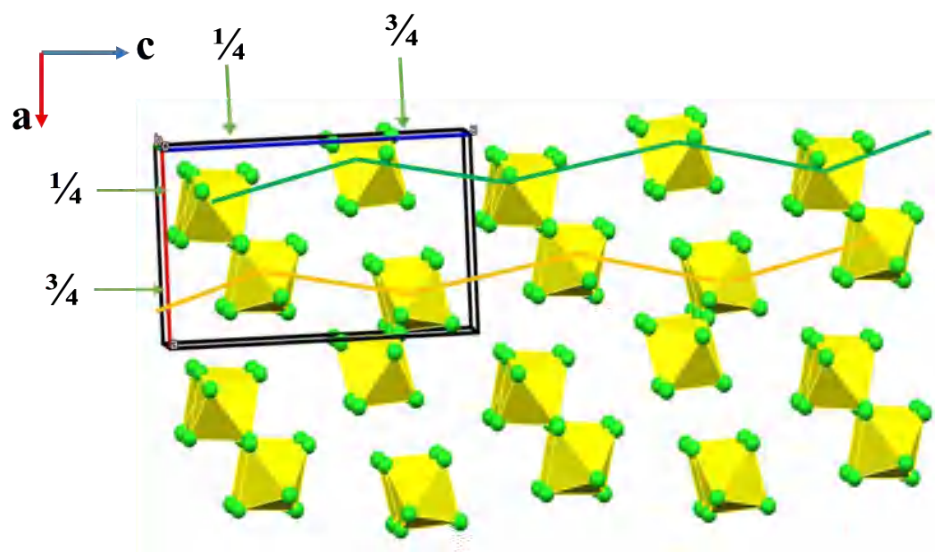


Figure 11 : Vue sur le plan (a, c) avec une légère perspective des files d'anions $[\text{SnCl}_6]^{2-}$

La projection de la structure du 6-phenyl 2, 4,7-peteridinium triamine hexachlorstannate IV dihydraté parallèlement au plan (a, c) (Figure 12), nous permet de décrire la structure de ce composé hybride comme étant une succession de couches anioniques (octaèdres $[\text{SnCl}_6]^{2-}$) et cationiques ($[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_7]^{2+}$). Ces couches sont intercalées par des couches de molécules d'eau. L'ensemble de ces couches se développent le long de l'axe b.

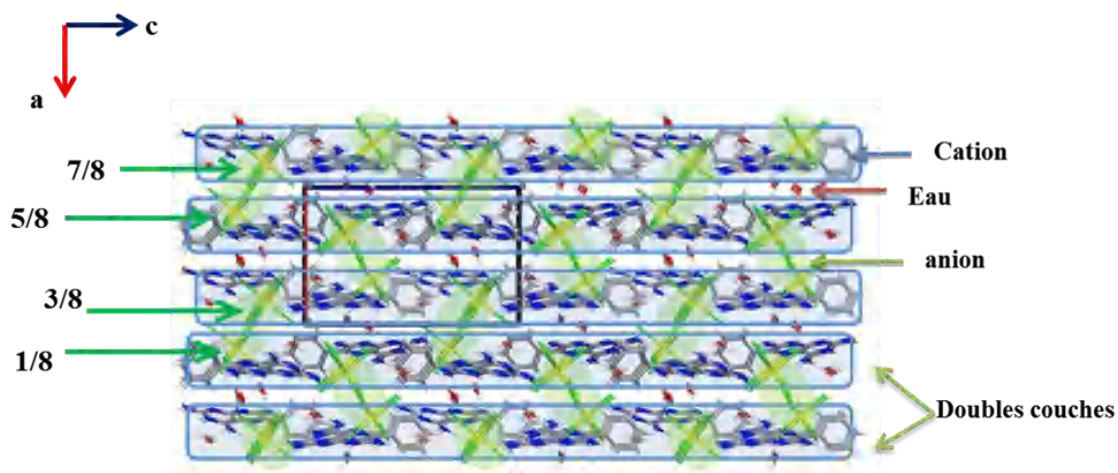


Figure 12: Disposition alternée des couches cationiques, des couches anioniques et des molécules d'eau dans la structure.

Les octaèdres $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ sont situées à $(a=1/8, 3/8, 5/8, 7/8)$, de même, les cations $[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_7]^{2+}$ sont également à $(a=1/8, 3/8, 5/8, 7/8)$.

L'alternance de ces différentes couches inorganiques et organiques vont former des doubles couches cations/anions parallèlement au plan (b,c) (Figure 12). La figure 13 montre la projection d'une double couche sur le plan (b, c), pour $[a = 0, \frac{1}{2}]$.

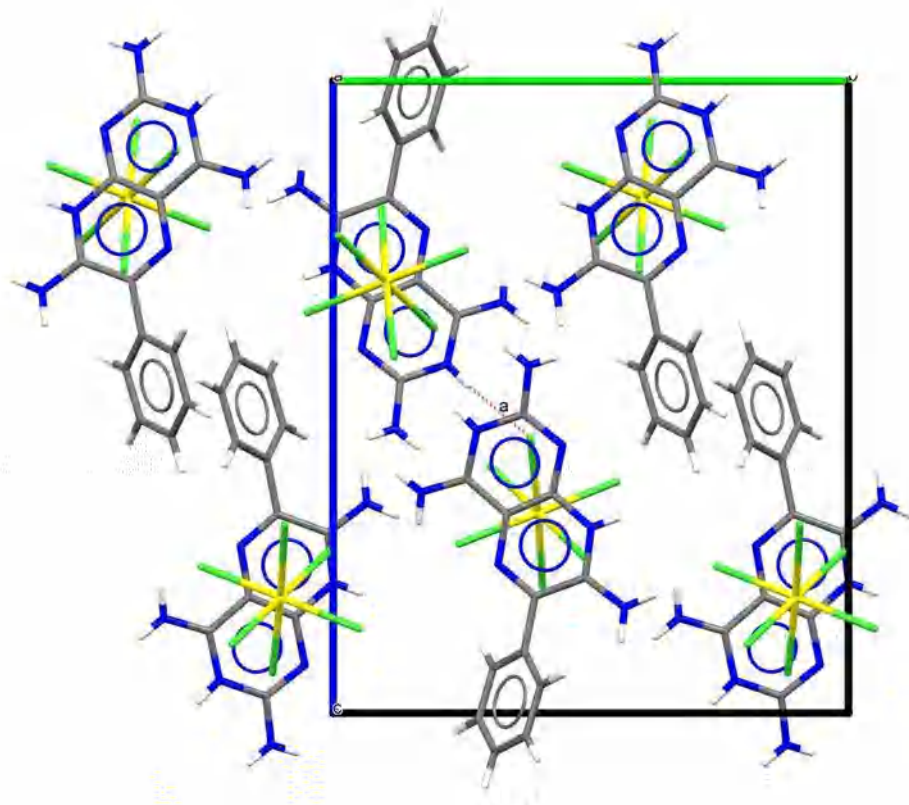


Figure 13 : Projection des doubles couches cations/anions parallèlement au plan (b, c), pour $a = [0, \frac{1}{2}]$.

3.1.6 Cohésion de la structure cristalline :

La cohésion entre les différentes entités constituant la structure est assurée en grande partie par des liaisons hydrogène intermoléculaires (Tableau 5). De même, la présence des couches de molécules d'eau entre les doubles couches cations/anions complète la cohésion dans le cristal (Figures 14 et 15). Ces molécules d'eau jouent le rôle de donneur de la liaison hydrogène avec l'anion et d'accepteur de la liaison hydrogène avec le cation (tableau5).

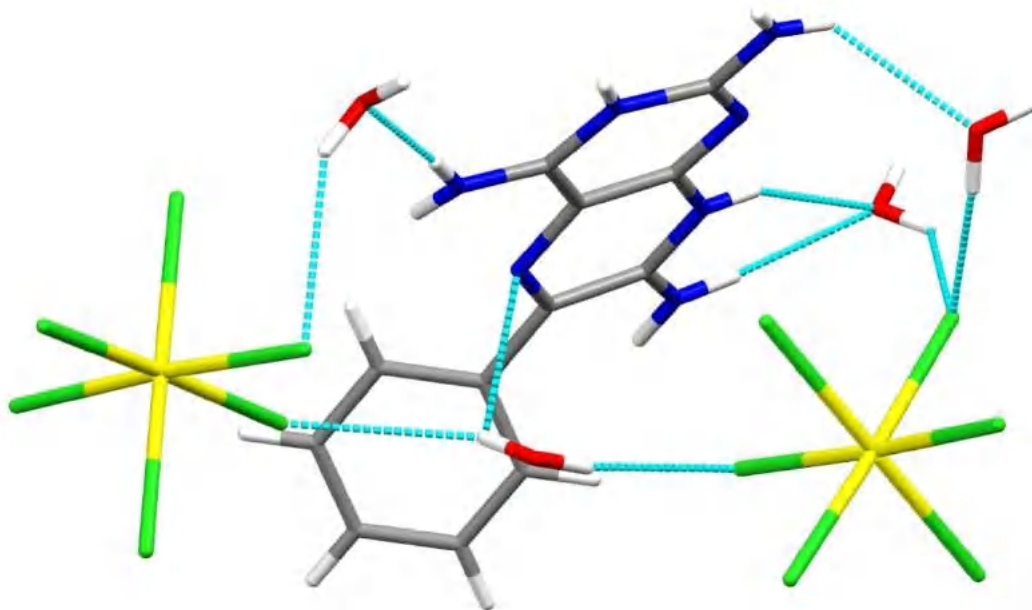


Figure14: Disposition des molécules d'eau dans la maille

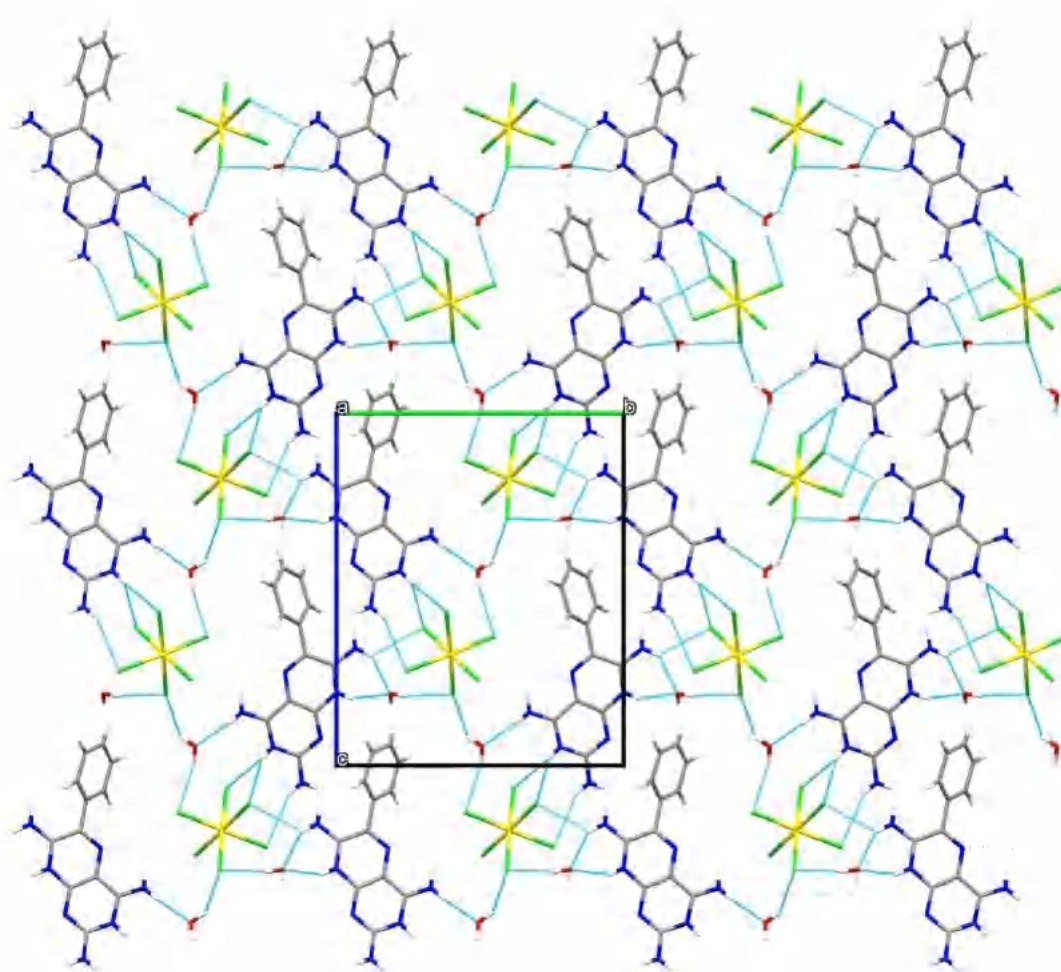


Figure15: Projection de la double couche anions/cations située à $a = (0, \frac{1}{2})$ avec les molécules d'eau, montrant les différentes interactions hydrogène

Un examen approfondi du réseau de notre structure révèle que la cohésion entre les molécules est essentiellement assurée par quatre types des liaisons hydrogène : cation – anion; cation-eau ; cation-cation et eau-anion. L'ensemble de ces interactions permet d'assurer la cohésion dans le cristal (Figure 15) et (Tableau 5).

L'étude détaillée des liaisons hydrogène du composé (I) a permis de mettre en évidence l'existence de 17 liaisons hydrogène entre modérées (en grande proportion) et faibles (interactions avec l'atome de chlore en tant qu'accepteur et qui participe à des interactions électrostatique faibles). Ces interactions assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin.

Les distances et angles des liaisons hydrogène sont regroupés dans le (tableau5).

Tableau 5: Liaisons hydrogène du composé (C₁₂H₁₃N₇)Cl₆Sn.2(H₂O)

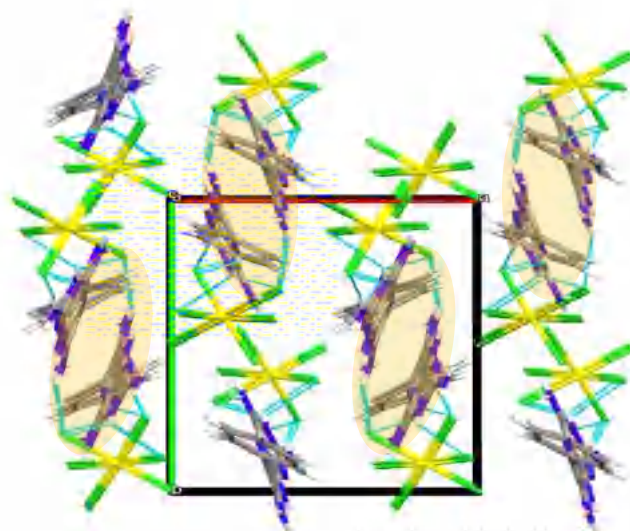
D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N6—H8A...Cl4 ⁱ	0.86	2.82	3.393 (3)	126
N6—H8A...O2W ⁱⁱ	0.86	2.21	2.924 (5)	140
N7—H7...O2W ⁱⁱ	0.77 (4)	2.04 (4)	2.743 (4)	152 (4)
N6—H8B...N2 ⁱⁱⁱ	0.86	2.62	3.137 (5)	119
N2—H2A...O1W ^{iv}	0.76 (4)	2.40 (4)	2.967 (5)	133 (4)
N2—H2B...Cl2 ^v	0.75 (5)	2.82 (5)	3.487 (4)	150 (5)
N2—H2B...Cl4 ^v	0.75 (5)	2.98 (5)	3.520 (5)	132 (5)
N3—H3...Cl3 ^v	0.78 (4)	2.72 (4)	3.335 (3)	136 (3)
N3—H3...Cl4 ^v	0.78 (4)	2.65 (4)	3.294 (3)	141 (3)
N4—H4B...O1W ^v	0.81 (4)	2.06 (4)	2.867 (5)	175 (4)
O2W —H2WB ...Cl5	0.85	2.70(3)	3.349(3)	134
O1W —H1WA ...Cl6	0.85	2.62(3)	3.318(3)	140
O1W —H1WB ...Cl5	0.85	2.50 (3)	3.314(3)	160
O2W—H2WA...Cl6	0.85	2.40 (3)	3.247(3)	173()
N2 —H2A...O1W	0.76	2.40(3)	2.967(3)	173()
C10—H10...Cl2	0.930	2.91(3)	3.748(3)	151()

Les codes de symétrie : (i) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (ii) $-x, y-1/2, -z+1/2$; (iii) $-x+1/2, -y, z-1/2$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$.

Selon les valeurs des trois distances D-H,H...A et D-H...A, on peut classer les liaisons d'hydrogène en trois catégories (selon Steiner [44])(Tableau6).

Tableau 6: Classification de Steiner

Liaison hydrogène	Forte	Modérée	Faible
A...D(Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	>3.2
H...A(Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	>2.2
D-H...A(°)	170-180	>130	>90

**Figure 16a : Liaisons hydrogène entre anions et cations**

Dans une même couche parallèle au plan (a, b), la jonction entre les entités anioniques et cationiques est assurée par des liaisons hydrogène faible de type N-H...Cl et C-H...Cl, formant ainsi des cycles de motifs $R_4^3(22)$ et $R_2^1(6)$, $R_1^2(4)$ (Figures 16a et 16b).

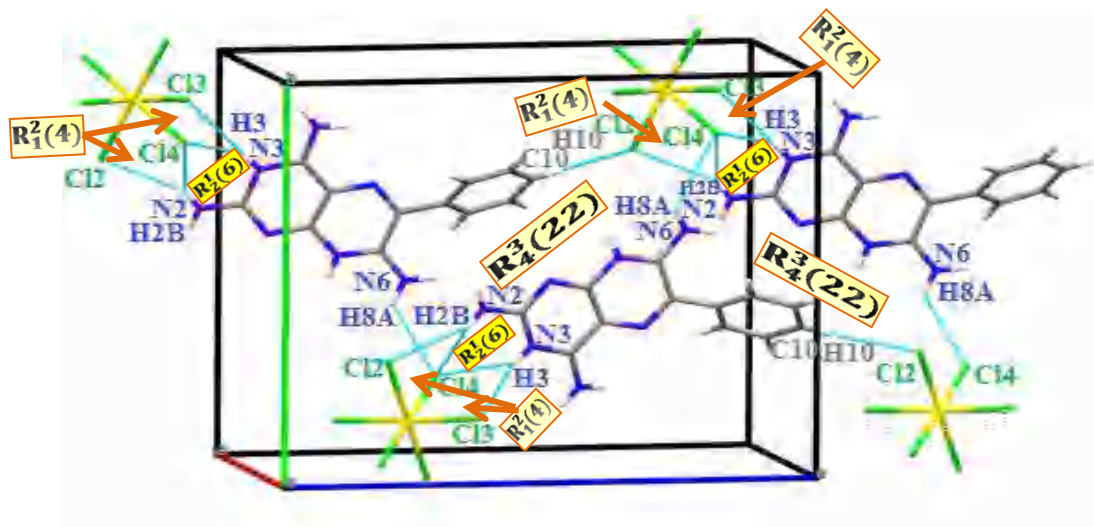


Figure 16b: Motifs des liaisons hydrogène N-H...Cl et C-H...Cl

Les entités anioniques et les molécules d'eau forment des chaînes finies de motifs D(3) (Figure 17).

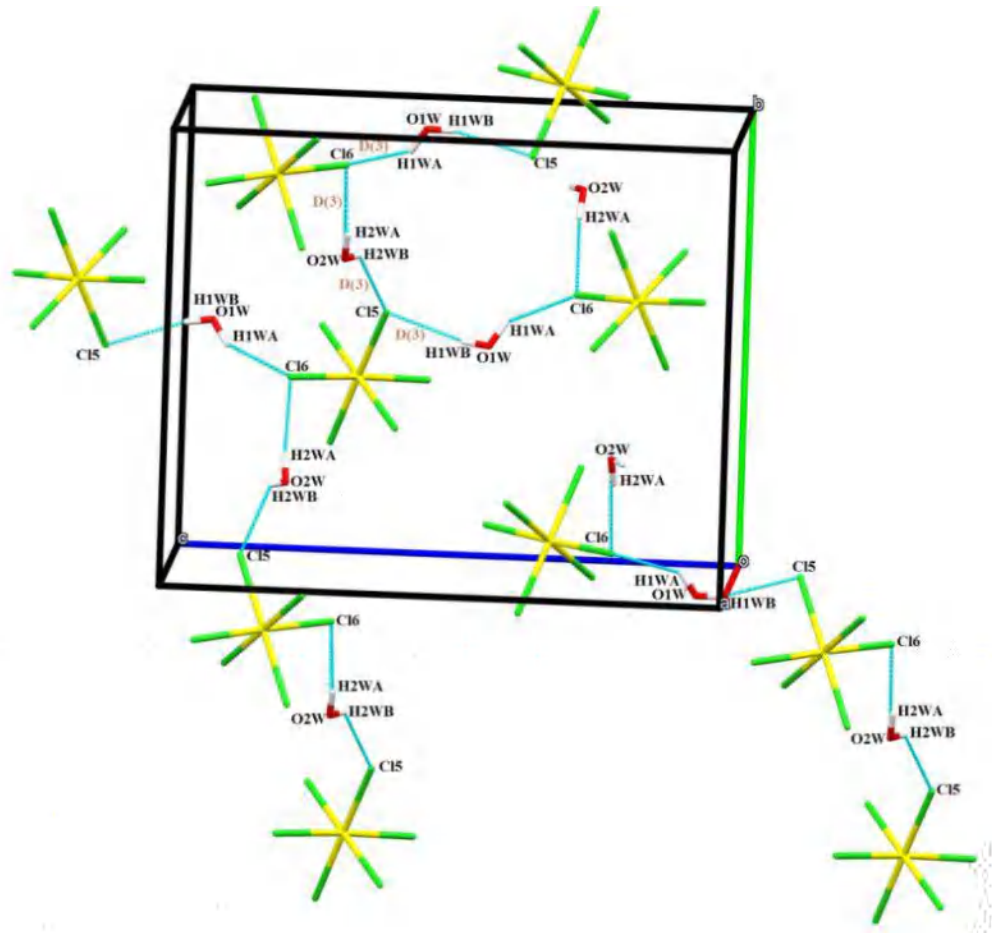


Figure 17: Vue en perspective, montrant la jonction anion-eau Ow-Hw...Cl.

La jonction entre les chaînes cationiques dans une même couche est assurée par les liaisons hydrogène N2-H2B...N6 formant ainsi des chaînes infinies C(8) (Figures 18a et 18b).

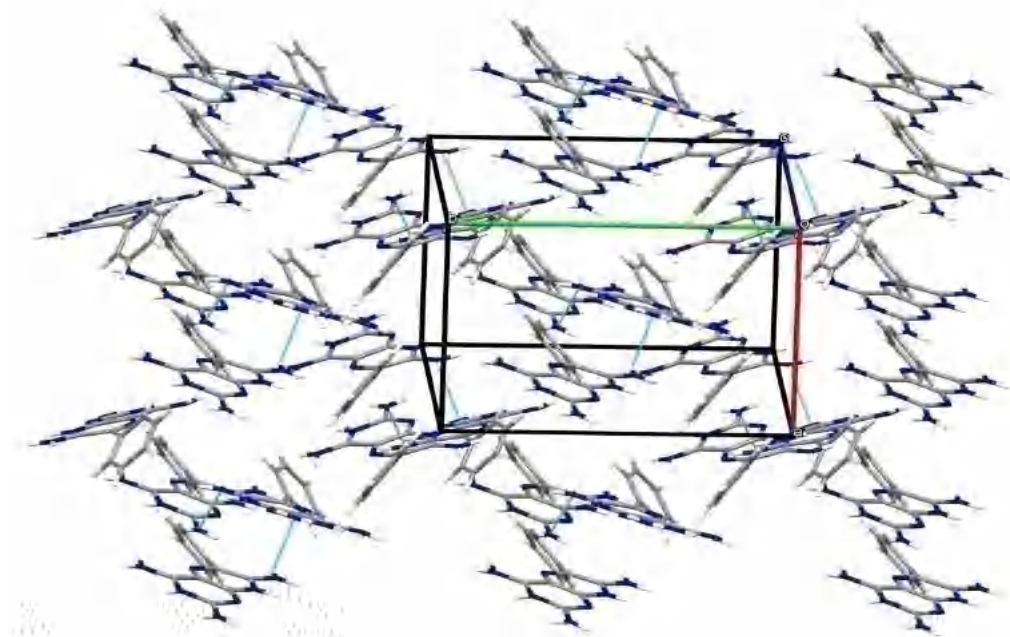


Figure 18a: Liaison hydrogène cation-cation

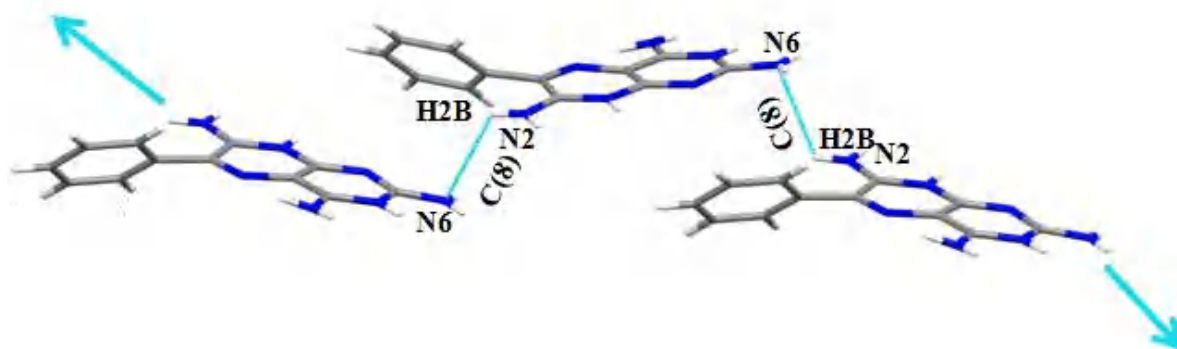


Figure 18b: Liaison hydrogène N2-H2B...N6

Les molécules d'eau jouent un rôle important dans la cohésion de la structure. Elles forment des cycles de motifs $R_2^1(6)$ et des chaînes finies $D(3)$ avec les chaînes cationiques via des liaisons hydrogène Modérées(Figures (19aet19b).

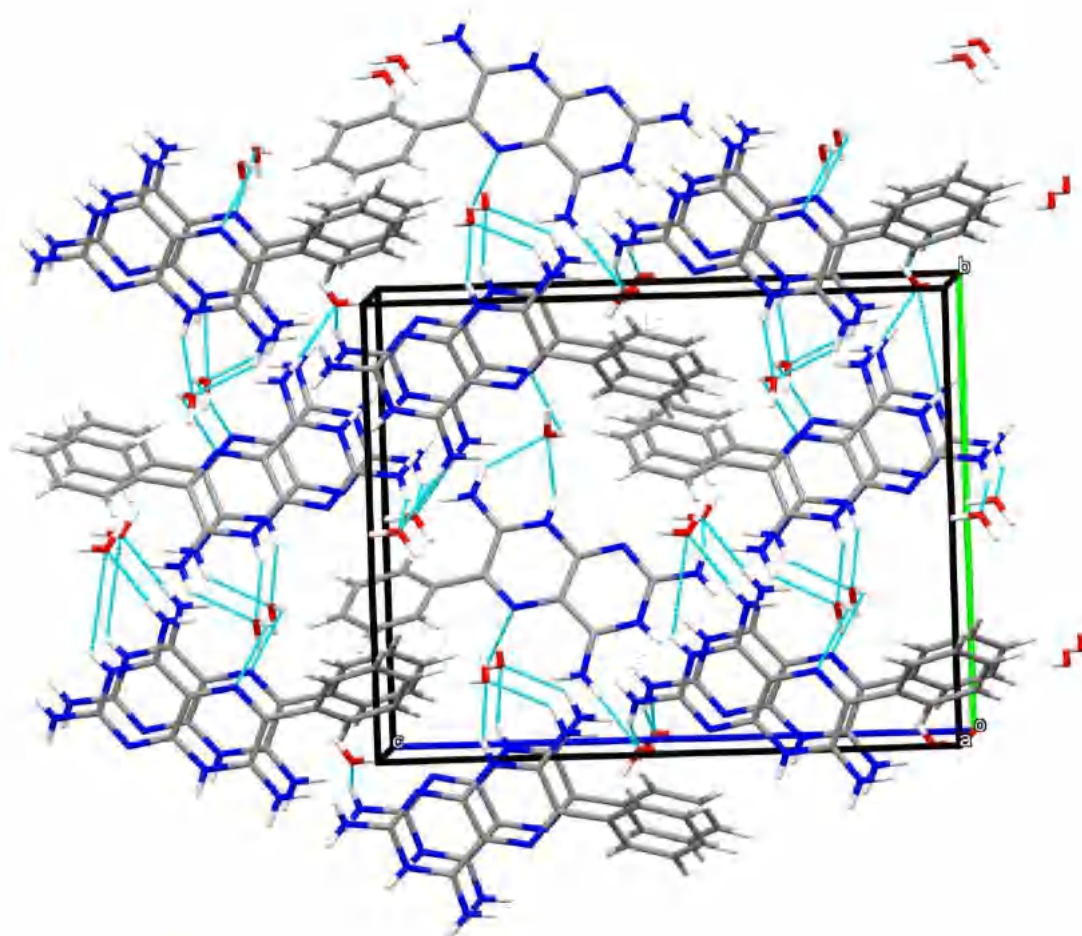


Figure 19a: Liaisons cations-eau

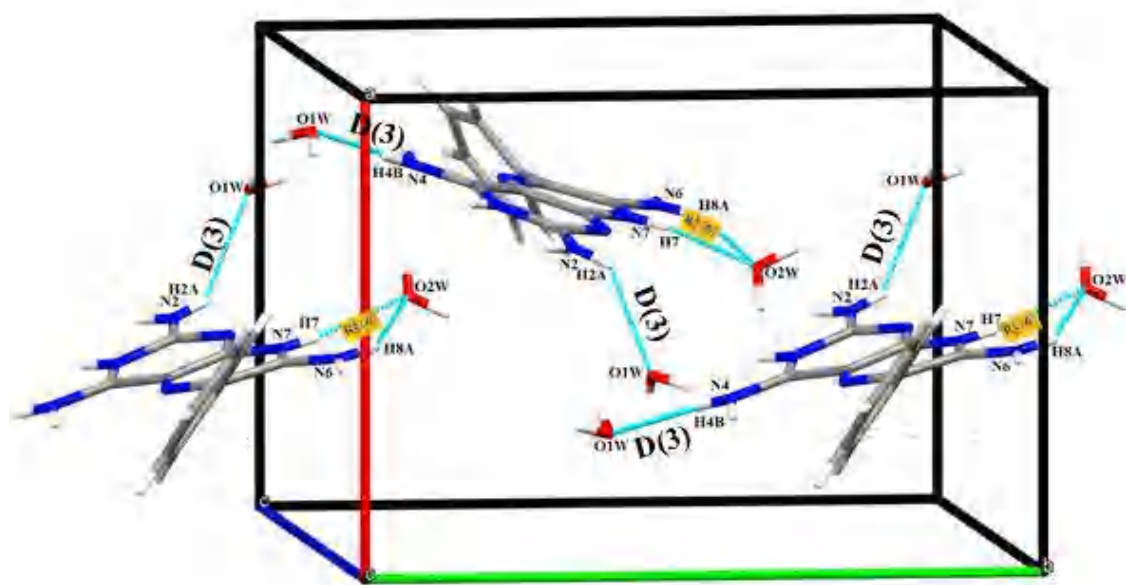


Figure 19b: Liaisons hydrogène N-H...O.

Des interactions électrostatiques entre les atomes chlorure et les cycles de pteridine de type Cl...Cg sont également présentes pour assurer la cohésion dans le cristal (Figures 20a et 20b) et (Tableau 7).

Tableau 7: Interactions de type Cl...Cg

Interaction	Distance
Cl1-Cg2	3.306(2)
Cl3-Cg1	3.463(2)
Cl4-Cg1	3.188(2)
Cl6-Cg2	3.489(2)

Cg1:N5-C4-C1-N6-C6-C5; Cg2:N1-C1-C4-C3-N3-C2.

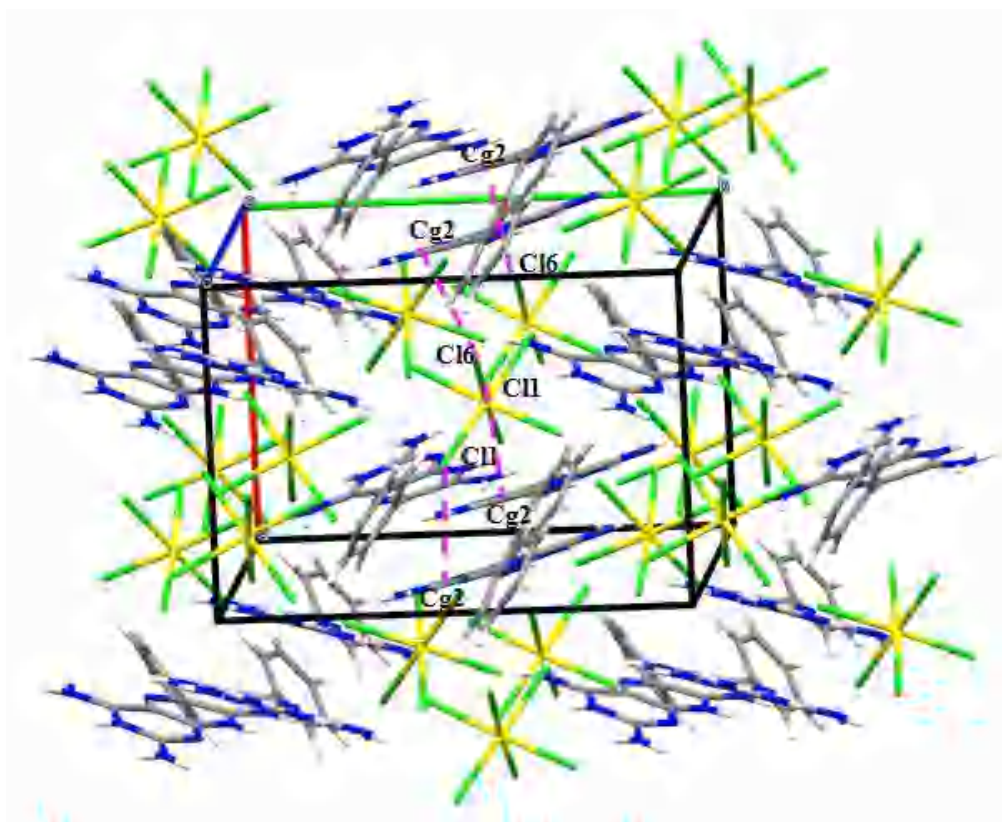


Figure 20 a: Interactions électrostatiques Cl_i-Cg₂

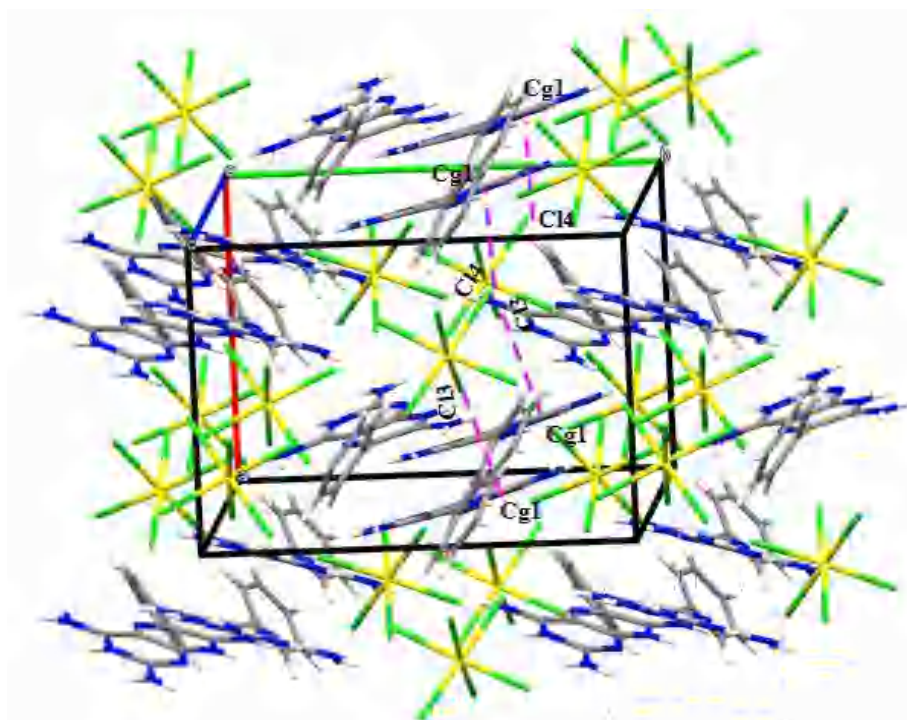


Figure 20b: Interactions électrostatiques Cyl-Cg1

3.1.7 Structure moléculaire du $2(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O})\text{SnCl}_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$:

3.1.7.1 Description de la structure :

L'unité asymétrique du Bis 4-Aminium-2,3-diméthyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-olhexachlorostannate IV dichlorure monohydraté est formée de deux entités organiques $[\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}]^{+2}$ indépendantes, de l'anion $[\text{SnCl}_6]^{-2}$, de deux ions Cl^- et d'une molécule d'eau.

Tous les atomes sont en positions générales (Figure 21).

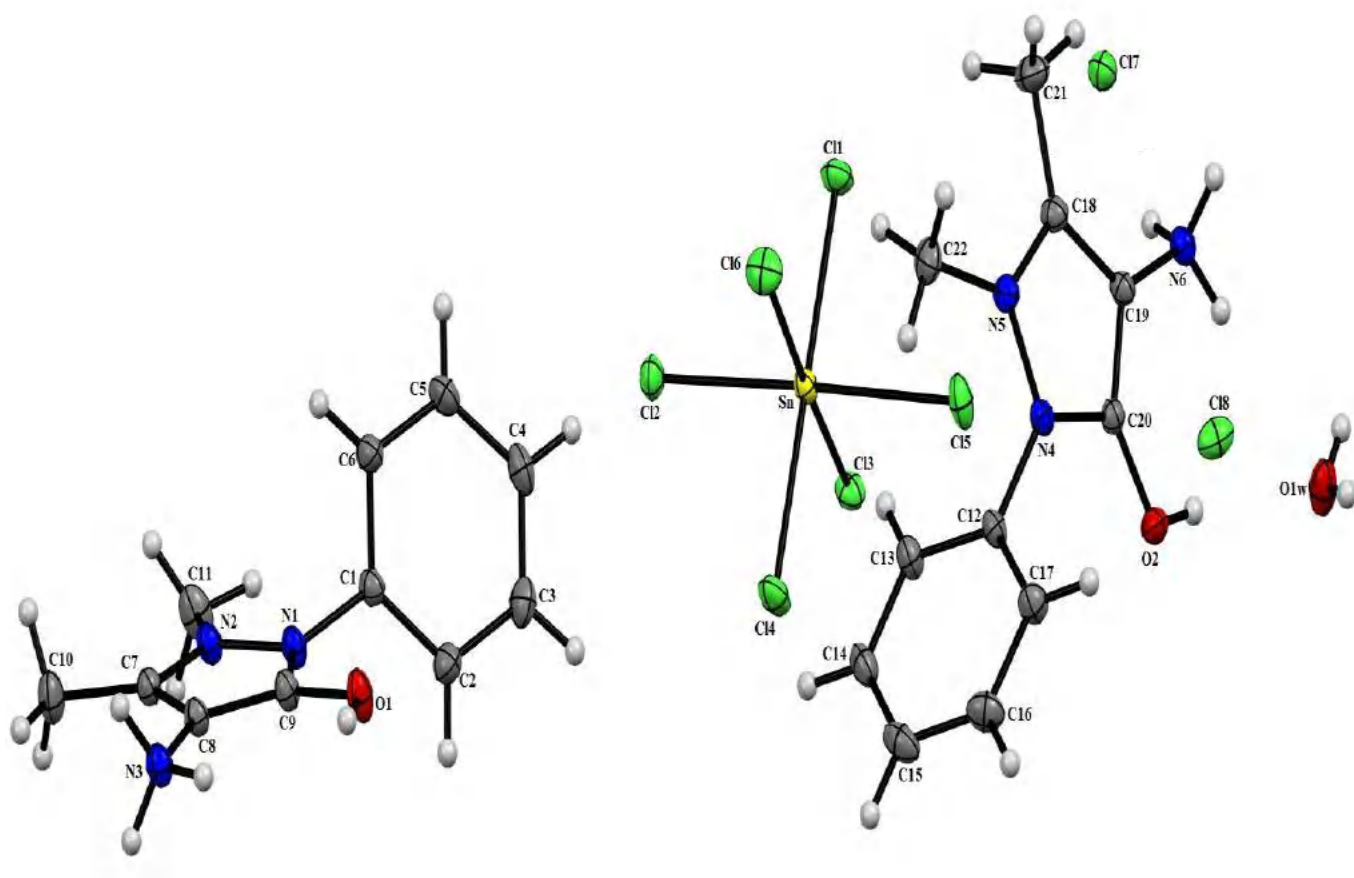


Figure 21: Unité asymétrique du composé $2(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O})\text{Cl}_6\text{Sn} \cdot 2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$

La maille élémentaire du composé (II) contient deux unités asymétriques (Figure 22), générées par un centre d'inversion.

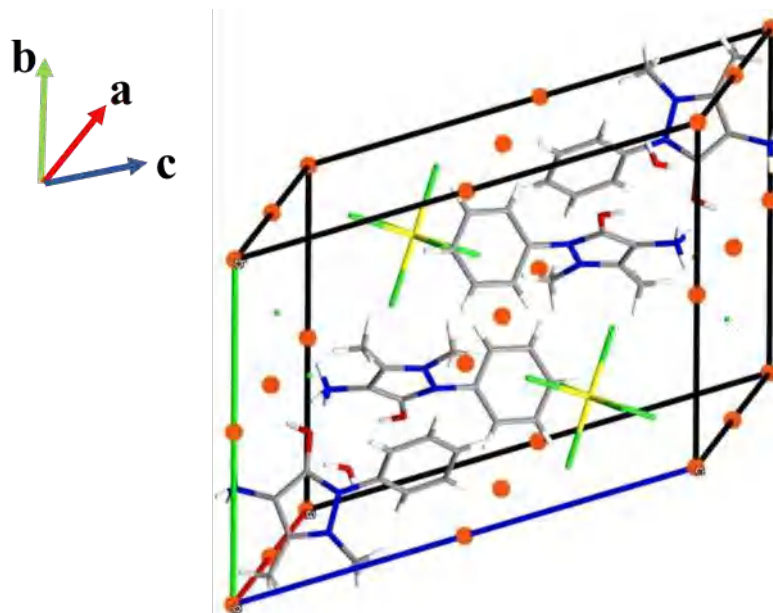


Figure 22: Maille élémentaire du composé(II), les centres d'inversion sont représentés par les points en rouge.

La partie organique de notre composé, représentée par le cation $[\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}]^{+2}$, a été obtenu par la protonation des sites de l'amine et du carbonyl sur le ligand de départ. La réaction est réalisée en milieu acide ; la protonation est effectuée sur deux sites afin d'obtenir la neutralité électrique dans la molécule, sur l'azote ($-\text{NH}_2$ vers $-\text{NH}_3$) et la réduction de la fonction cétone ($\text{C}=\text{O}$) vers ($\text{C}-\text{OH}$)(Figure 23).

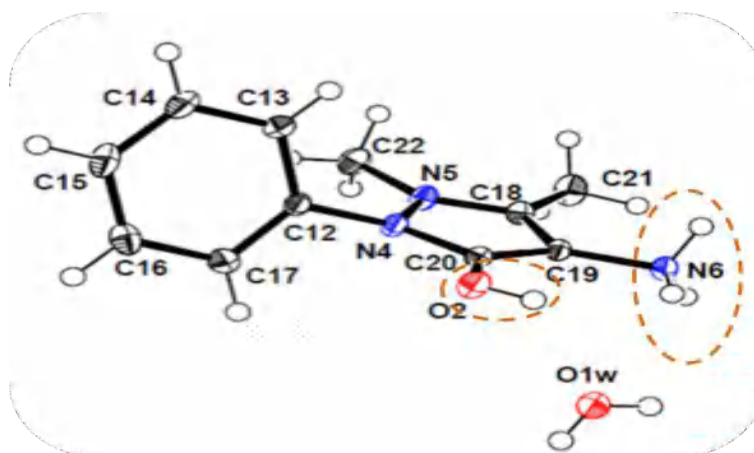


Figure 23: Sites de protonation de l'azote et la réduction du carbonyl dans le composé (II)

La figure 24 montre le site accessible à la protonation pour différentes structures contenant le même ligand rencontrées dans la littérature [45-48].

Nous avons confirmé la protonation de la fonction amine et la réduction de la fonction acétone par les valeurs des distances. La longueur de la liaison C-O dans notre composé est de 1.3143(18)Å, ce qui confirme la présence d'une liaison simple. Cependant, les distances rencontrées dans la littérature sont comprises entre 1.2414(2)-1.260(2) Å, preuve de la présence de liaisons doubles (C=O)[45-48](Tableau 8).

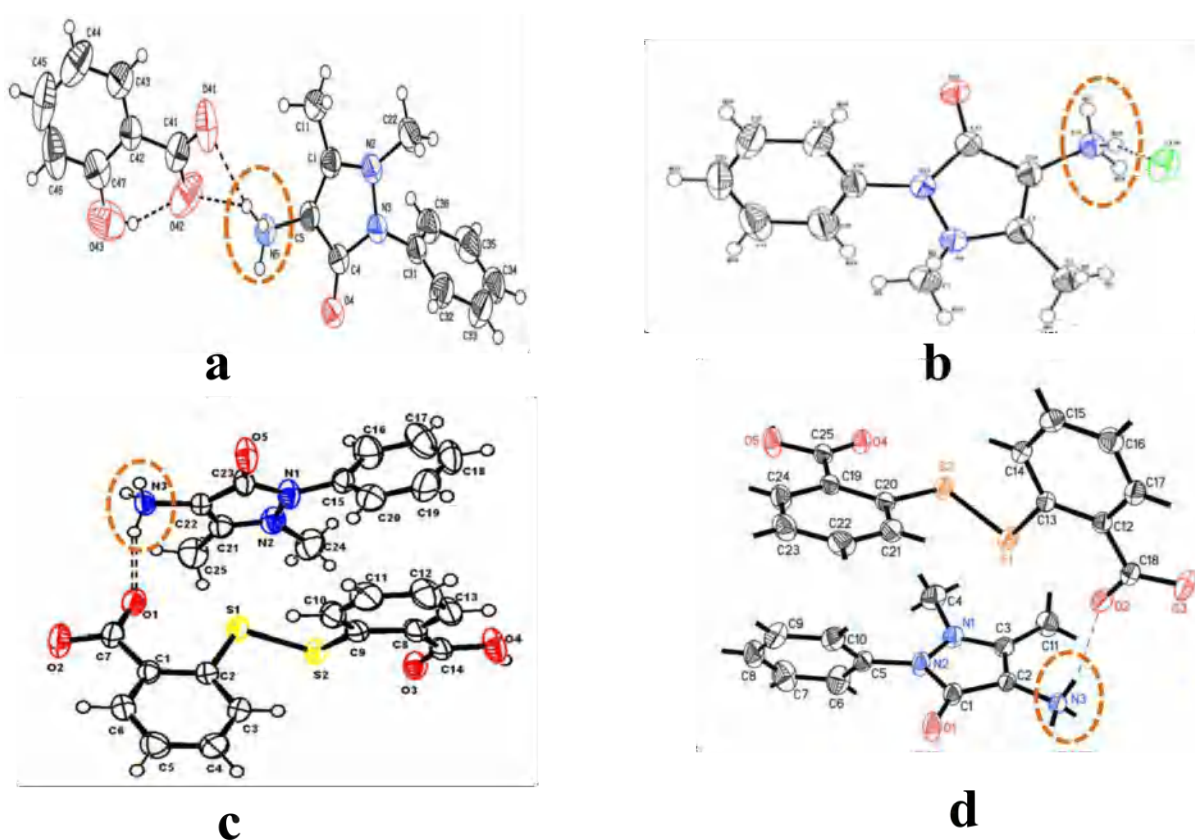


Figure 24: Sites de protonation favorable du cation 4-aminium antipyrine dans les littératures [45-49].

Tableau 8: Longueurs de liaisons dans le composé (II) et comparaison avec des composés rapportés par la littérature:

Partie A	Distance	Partie B	Distance	[C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O] [49]	[C ₁₁ H ₁₄ N ₃ OCl] [50]
C9-O1	1.3143(18)	C20-O2	1.3082(16)	1.236(3)	1.240(2)
C9-N1	1.3494(18)	C20-N4	1.3527(17)	1.380(3)	1.376(2)
C9-C8	1.3892(19)	C20-C19	1.3925(17)	1.450(3)	1.424(2)
C8-C7	1.3893(19)	C19-C18	1.3837(18)	1.346(3)	1.358(2)
C8-N3	1.4426(17)	C19-N6	1.4398(17)	1.391(4)	1.443(2)
C7-N2	1.3382(18)	C18-N5	1.3349(18)	1.405(3)	1.368(2)
C7-C10	1.484(2)	C18-C21	1.484(2)	1.495(3)	1.492(2)
C11-N2	1.4612(19)	C22-N5	1.4600(19)	1.477(3)	1.468(2)
C1-C2	1.388(2)	C12-C13	1.3924(19)	1.385(4)	1.378(2)
C1-C6	1.3893(19)	C12-C17	1.388(2)	1.393(3)	1.379(2)
C1-N1	1.4355(17)	C12-N4	1.4339(16)	1.416(3)	1.430(2)
C2-C3	1.394(2)	C13-C14	1.385(2)	1.397(4)	1.389(2)
C3-C4	1.390(2)	C14-C15	1.393(2)	1.380(5)	1.371(3)
C4-C5	1.393(2)	C15-C16	1.390(2)	1.384(5)	1.377(3)
C5-C6	1.382(2)	C16-C17	1.399(3)	1.382(4)	1.392(3)
N1-N2	1.3772(17)	N4-N5	1.3716(17)	1.414	1.400(2)

La molécule organique, en l'occurrence le 4-Aminium-2,3-diméthyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-ol, n'est pas plane. L'angle entre le cycle phenyl et le cycle du 4-Aminium-2,3-diméthyl-3-pyrazolin-5-olest de 123.46°(Figure25)

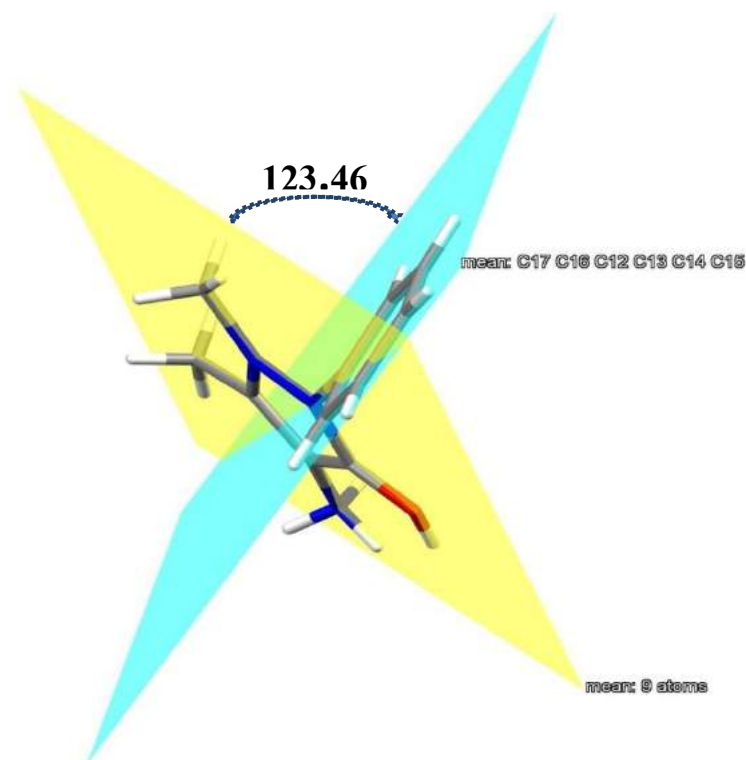


Figure 25: Angle entre les deux plans du cation.

L'hexachlorure de l'étain $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ est un octaèdre quasi régulier avec un degré d'oxydation +4 pour l'étain (Figure 26). L'atome d'étain est en position générale avec des longueurs et des angles de liaisons plus grands que ceux dans les composés rapportés par la littérature [41-42]. Cependant, ces valeurs dans l'octaèdre au sein de l'entité anionique sont en accord avec d'autres études contenant l'anion $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ [50], elles sont également comparables à celles de la structure précédente (composé I).

La déformation de l'octaèdre est généralement due aux interactions avec les autres molécules environnantes.

Les longueurs et angles de liaisons dans l'octaèdre sont consignés dans les tableaux de l'annexe II.

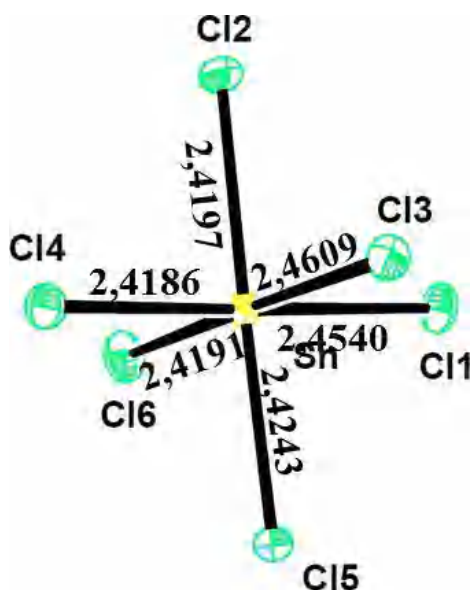


Figure 26: Environnement de l'étain

Les atomes de chlore présents dans les octaèdres jouent le rôle d'atomes accepteurs via des interactions électrostatiques faibles.

L'empilement de la structure du composé (II) parallèlement au plan (a, c) (Figure 27) nous permet de décrire la structure de ce composé comme étant une succession de couches anioniques de (octaèdre $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, les ions de chlorures), cationiques ($[(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O})]^{2+}$). Ces couches sont intercalées par des couches de molécules d'eau.

La figure 28 montre la projection d'une double couche sur le plan (b, c), pour $[a = 0, \frac{1}{2}]$.

Les files de cations, les files d'anions et les files de molécules d'eau se développent parallèlement à l'axe b (Figure 27).

- Les files cationiques sont situées à $(a = \frac{1}{4}, c = \frac{1}{4})$ et $(a = \frac{3}{4}, c = \frac{3}{4})$.
- Les files anioniques sont à $(a = \frac{1}{4}, c = \frac{3}{4})$ et $(a = \frac{3}{4}, c = \frac{1}{4})$.
- Les files de molécules d'eau sont à $(a = \frac{1}{8}, c = \frac{1}{8})$, $(a = \frac{1}{8}, c = \frac{7}{8})$, $(a = \frac{7}{8}, c = \frac{1}{8})$ et $(a = \frac{7}{8}, c = \frac{7}{8})$.

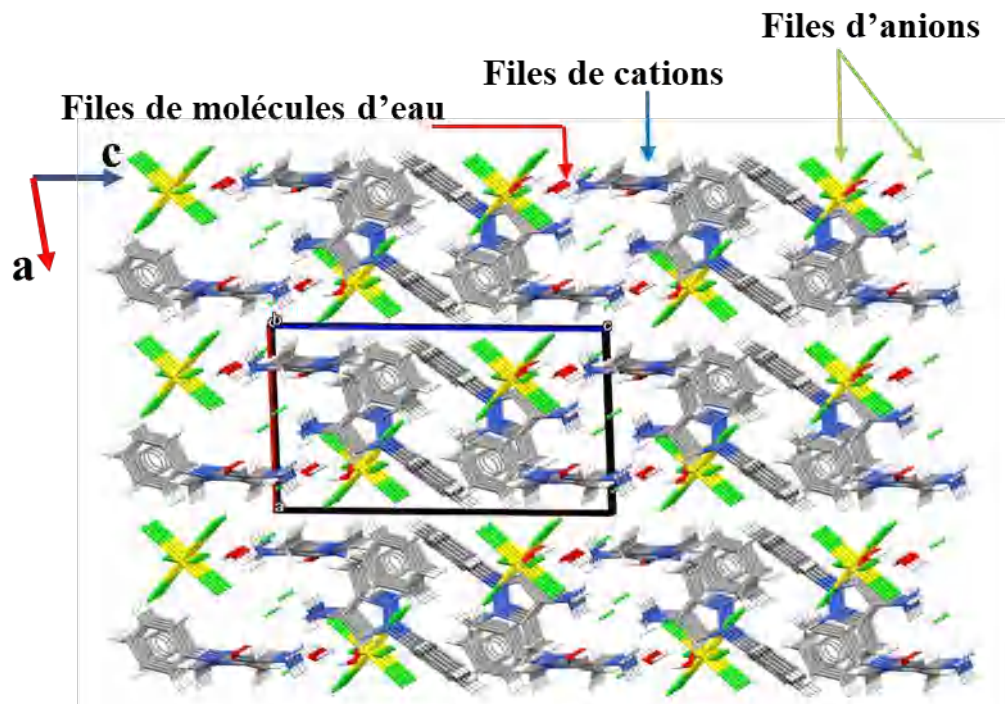


Figure 27 : Vue en perspective de la projection de la structure sur le plan (a, c)

La figure 28 amontre une projection de la structure selon l'axe a. On distingue clairement l'arrangement des files de cations et d'anions parallèlement à l'axe a de la maille.

- Files d'anions situées à $(b = \frac{3}{4}, c = \frac{1}{4})$, $(b = \frac{1}{4}, c = \frac{3}{4})$.
- Doubles files de cations à $(b = \frac{1}{4}, c = \frac{1}{4})$, $(b = \frac{3}{4}, c = \frac{3}{4})$.

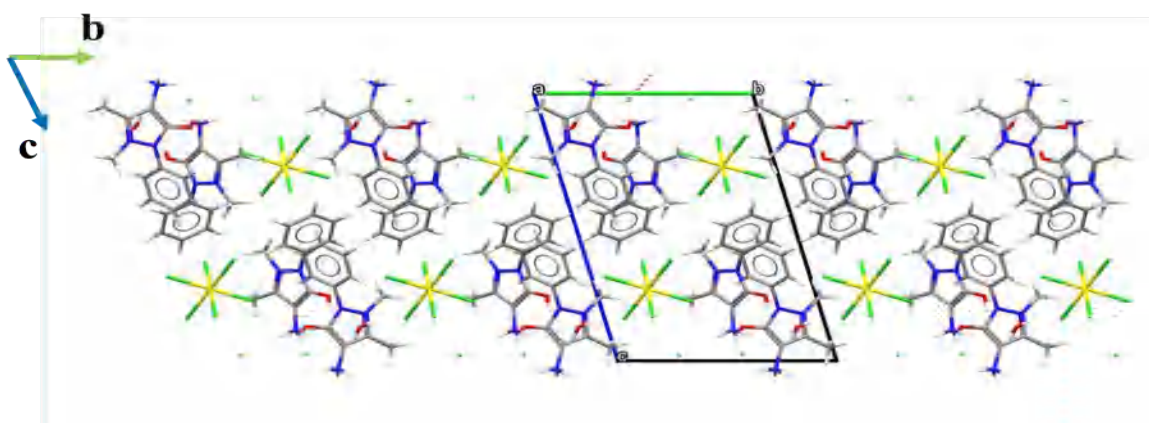


Figure 28 a : Projection de la structure sur le plan (b, c)

La Figure 28 b représente la projection de la portion de la structure entre $a = 0$ et $\frac{1}{2}$. Cette figure permet de voir de manière claire l'agencement des anions et des cations dans la structure.

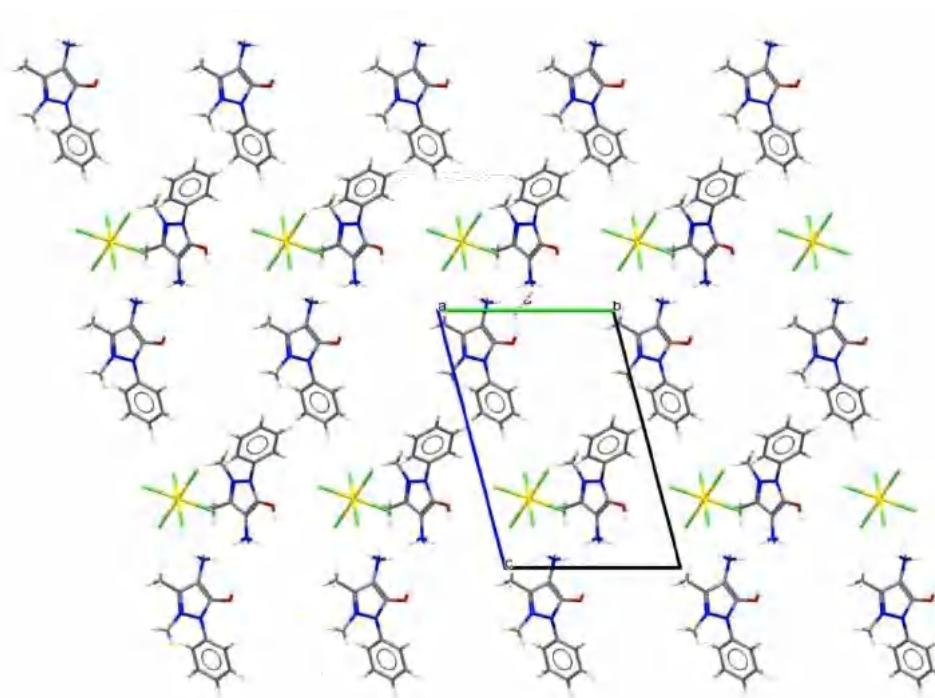


Figure 28 b : Projection des doubles couches cations/anions parallèlement

Cette structure présente également un autre arrangement intéressant à signaler, il s'agit de la projection sur le plan (a, b) (Figure 29). Il apparaît, effectivement, des plans entiers de cations et d'anions.

- Les plans de cations sont parallèles au plan (110).
- Les plans anioniques sont parallèles au plan (220).
- Ces plans de cations et d'anions sont séparés par des plans d'ions Cl⁻.

Ces différents enchainements permettent également de vérifier la neutralité électrique globale de la structure.

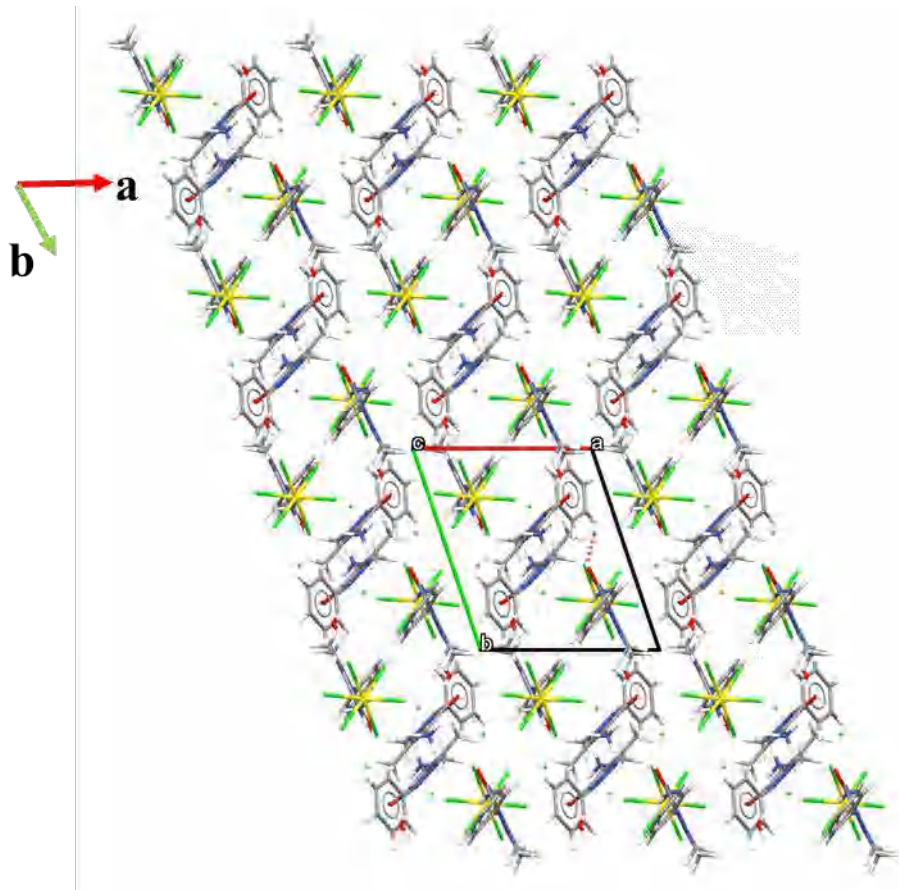


Figure 29 : Projection de la structure sur le plan (a, b)
au plan (b, c), pour $a = [0, \frac{1}{2}]$.

3.1.8 Cohésion de la structure cristalline:

La cohésion entre les différentes entités constituant la structure est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires (Tableau 9, Figure 30). La présence des molécules d'eau et les ions chlorure complètent la cohésion de la structure.

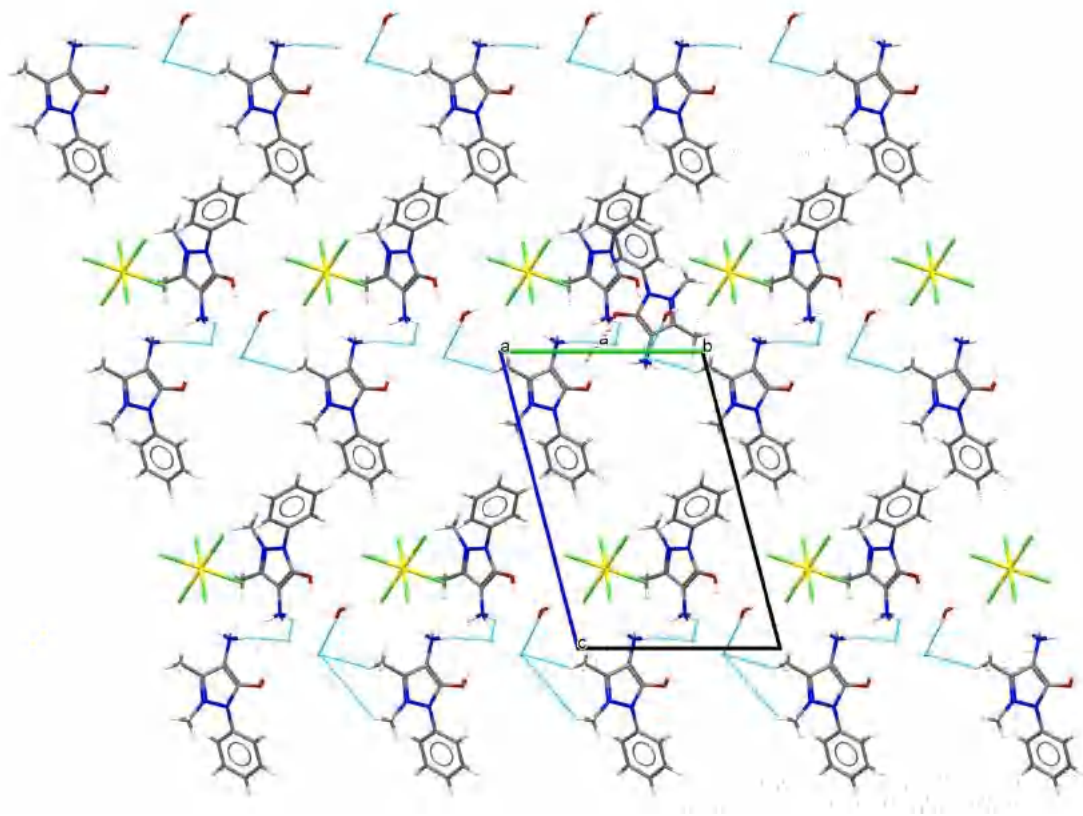


Figure 30: Projection de la double couche anions/cations située à $a = (0, \frac{1}{2})$ avec les molécules d'eau et les ions chlorure (les liaisons hydrogène sont représentées en traits bleus).

L'Examen de l'environnement des cations, des anions et des molécules d'eau de notre composé révèle des interactions intermoléculaires de type liaisons hydrogène (Tableau 9) et π - π et C-H... π (Tableau 10).

Tableau 9: Interactions de type hydrogène

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1W—H11...C17 ⁱ	0.77	2.43	3.1872 (16)	165
O1W—H21...C11 ⁱⁱ	0.75	2.88	3.5628 (19)	153
O1W—H21...C12 ⁱⁱ	0.75	2.79	3.3082 (16)	129
C17—H17...C12 ⁱⁱ	0.93	2.90	3.6974 (18)	145
N6—H6B...O1 ⁱⁱⁱ	0.89	2.30	3.107 (2)	151
N6—H6C...C17 ^{iv}	0.89	2.29	3.0983 (17)	151
C22—H22A...C16 ^{iv}	0.96	2.95	3.7900 (19)	147
N3—H3B...C18 ^v	0.89	2.77	3.261 (2)	116
C10—H10C...C17 ^{vi}	0.96	2.89	3.746 (2)	149
O1—H1...C18	0.82	2.18	2.9111 (14)	149
O2—H2A...O1W	0.82	1.95	2.5584 (18)	131
N6—H6A...C18	0.89	2.47	3.0605 (18)	124
N6—H6A...O1W	0.89	2.57	3.327 (2)	144
N3—H3B...C13	0.89	2.58	3.2913 (15)	138
N3—H3C...C11	0.89	2.67	3.4990 (16)	155
C13—H13...C14	0.93	2.96	3.6024 (19)	127
C10—H10A...C13	0.96	2.90	3.790 (2)	154
C22—H22B...C16	0.96	2.91	3.753 (2)	147

Les codes de Symétries : (i) $x, y, z-1$; (ii) $x, y-1, z$; (iii) $-x+1, -y+1, -z$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $-x+2, -y+1, -z$; (vi) $x, y+1, z-1$.

Les entités anioniques $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ sont des sites accepteurs via des interactions faibles type liaisons hydrogène selon deux types de liaisons, N-H...Cl et C-H...Cl. Ces interactions se développent selon les trois axes (Figure 31a), par la jonction des parties cationiques et anioniques via N3-H3B...C13 et C10-H10A...C13 en formant un cycle de motif $R_2^1(7)$, puis entre C22-H22B...C16 et C13-H13...C14 pour former un motif de $R_2^2(10)$. Enfin, des chaînes finies de motifs D(3) sont obtenues par les liaisons de C17-H17...C12 et

N3-H3C...C11. L'ensemble de ces liaisons hydrogène forme un réseau tridimensionnel d'interactions faibles qui stabilise le réseau cristallin (Figure 31b).

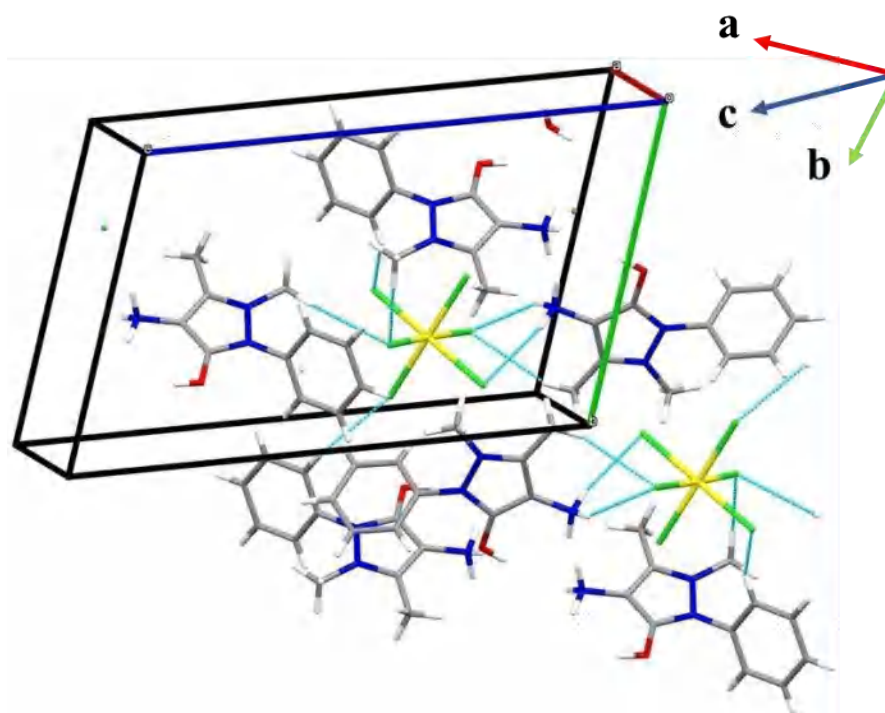


Figure 31 a: Liaisons hydrogène entre anion et cation

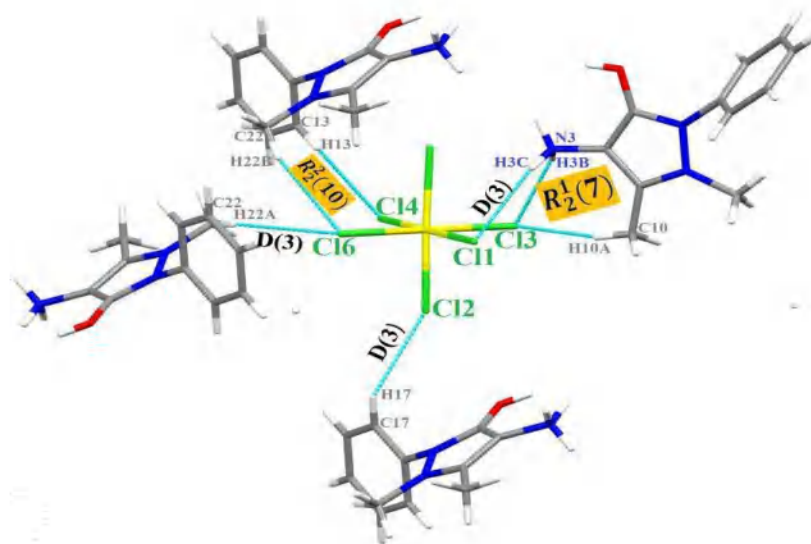


Figure 31b: Liaisons hydrogène N-H...Cl, C-H...Cl et motifs des liaisons.

La molécule d'eau présente deux liaisons hydrogène faibles, mise en jeu entre l'atome d'hydrogène H21d'une part et les atomes de chlorure Cl11 et Cl12d'autre part

(anion $[\text{SnCl}_6]^{2-}$), formant ainsi un cycle de motif $R_1^2(4)$. Ces cycles se déploient parallèlement à l'axe c assurant ainsi la cohésion tridimensionnelle dans le réseau cristallin (Figures 32 a et 32 b).

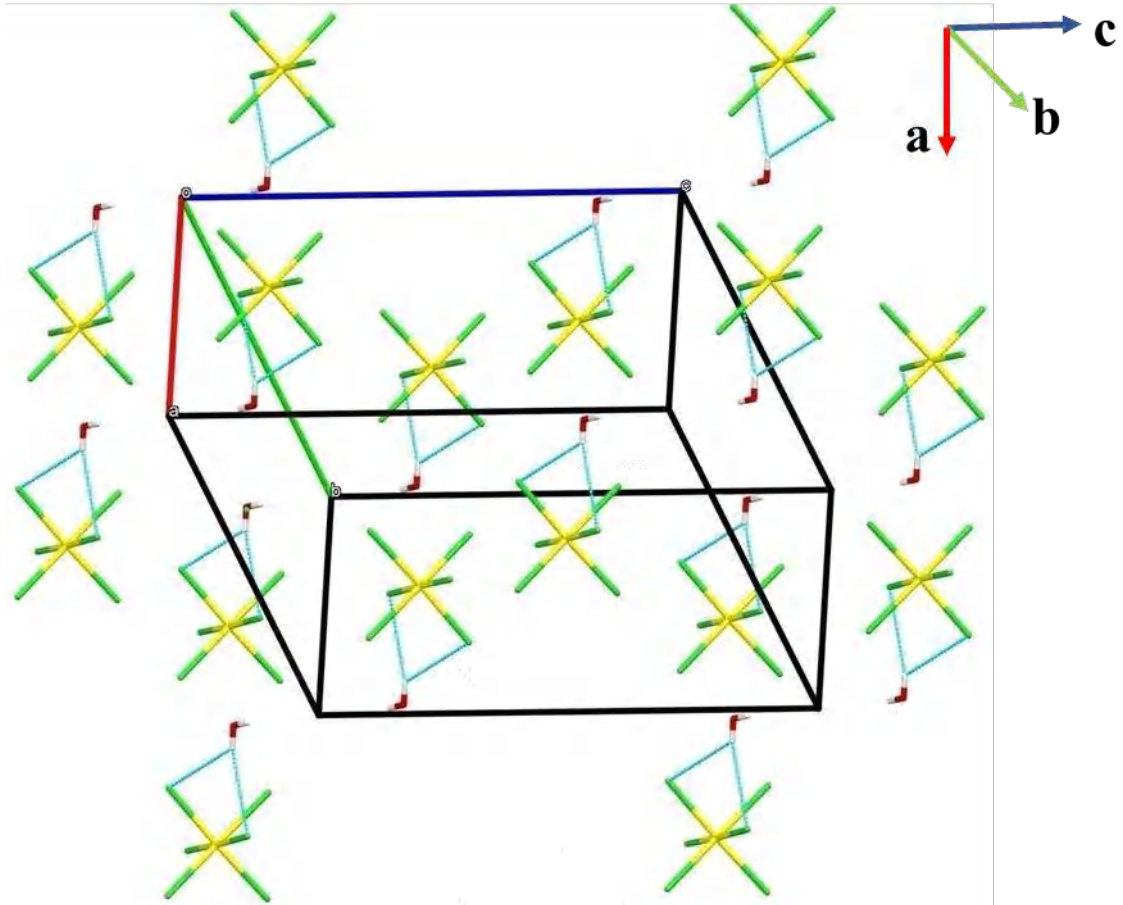


Figure 32a: Motif $R_1^2(4)$ entre anion/eau

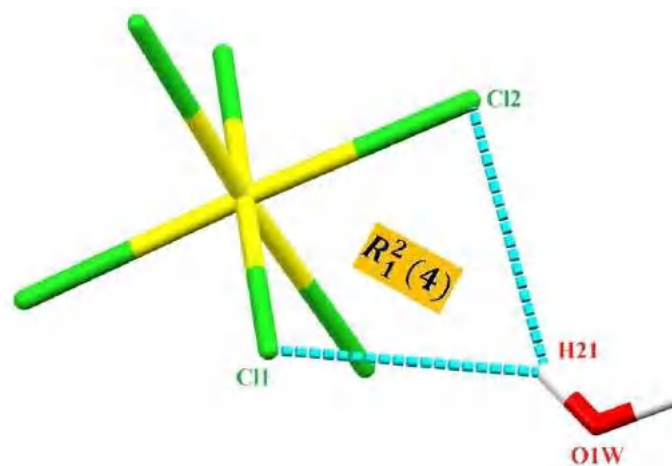


Figure 32b: Motif de liaison $\text{O1w-H}\dots\text{Cl}$, ($R_1^2(4)$)

D'un autre côté, les molécules d'eau présentent aussi deux liaisons hydrogène avec le cation, N6-H6A...O1w et O2-H2A...O1w et forment des cycles de motifs $R_2^1(7)$ qui se déploient le long de l'axe c. On remarque également la présence d'interactions entre deux entités cationiques qui forment des chaînes finies D (3) via la liaison N6-H6B...O1. Ces chaînes finies se déploient parallèlement à l'axe a (Figures 33 a et 33 b).

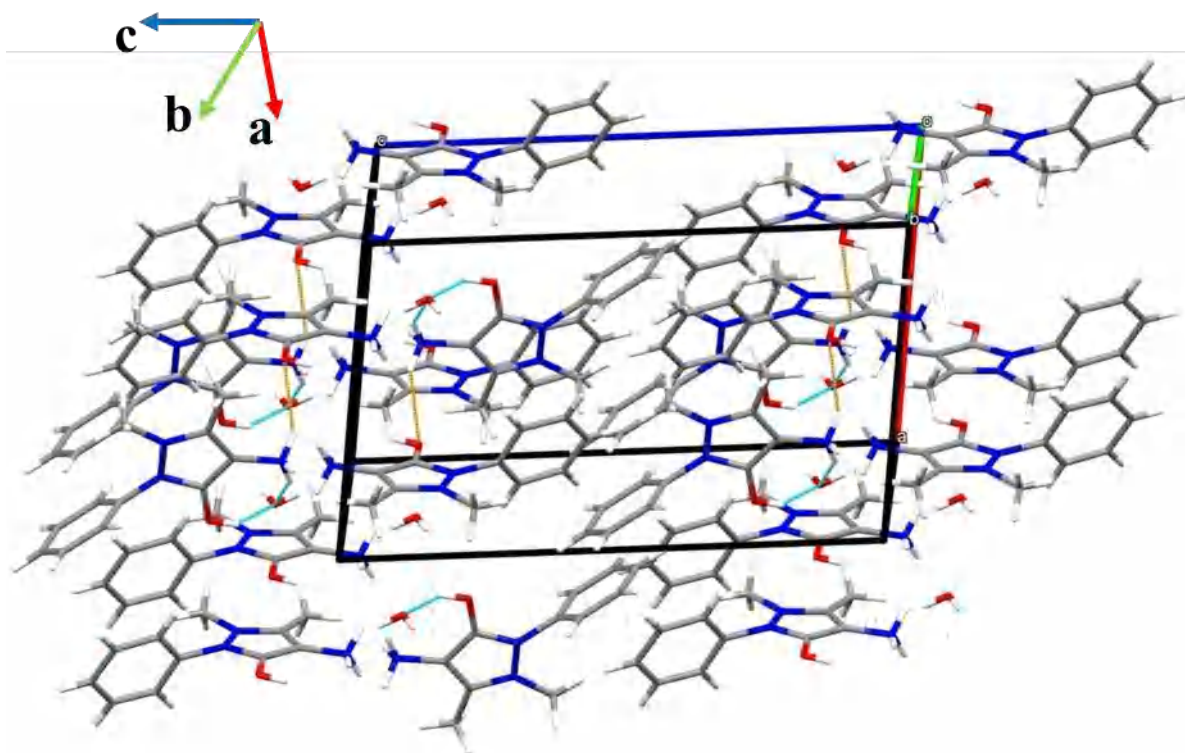


Figure 33 a: Interactions cation/eau et cation/cation.

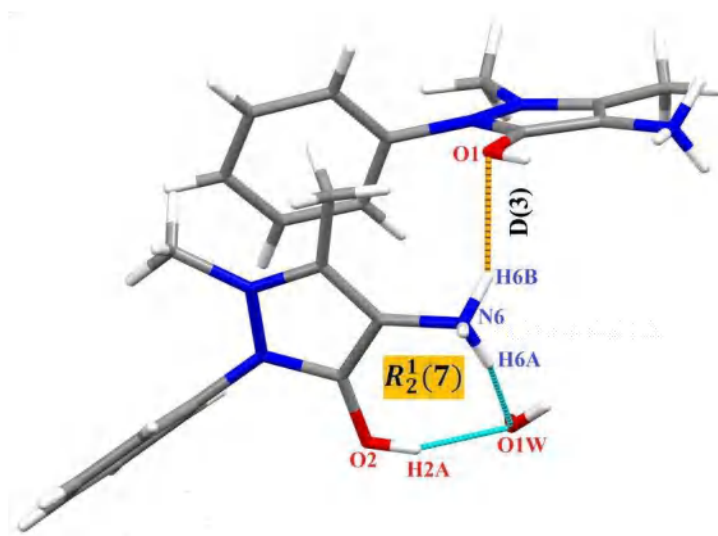


Figure 33b: Motif de liaison N-H...O1W et N-H...O1.

Les anions chlorure libres participent également à la cohésion cristalline en établissant des interactions moyennement faibles via C10-H10C...Cl7 et N6-H6C...Cl7

(et N6-H6A...Cl8 et O1-H1...Cl8) avec les entités organiques et les molécules d'eau(Figure34). Cet ensemble forme des chaînes finies D(3) parallèles à l'axe b(Figure34a) et (Figure34 b).

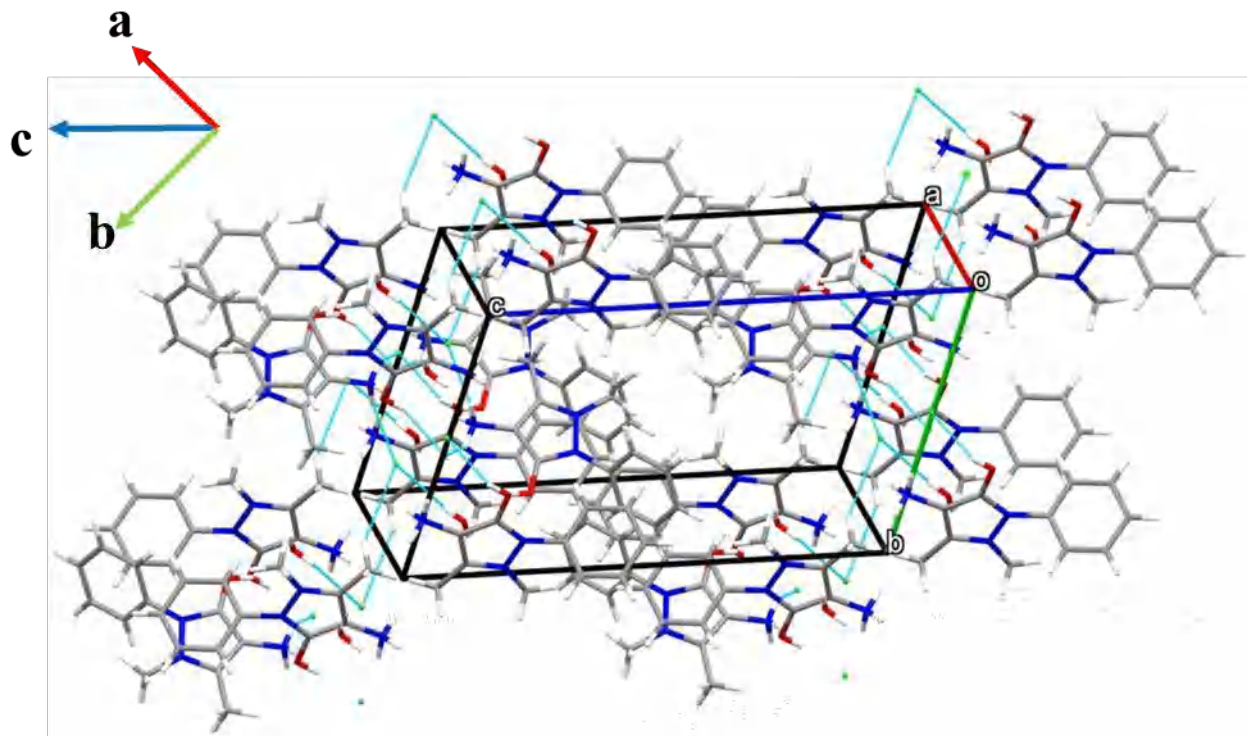


Figure 34 : Interaction (cation, eau /chlorure libre).

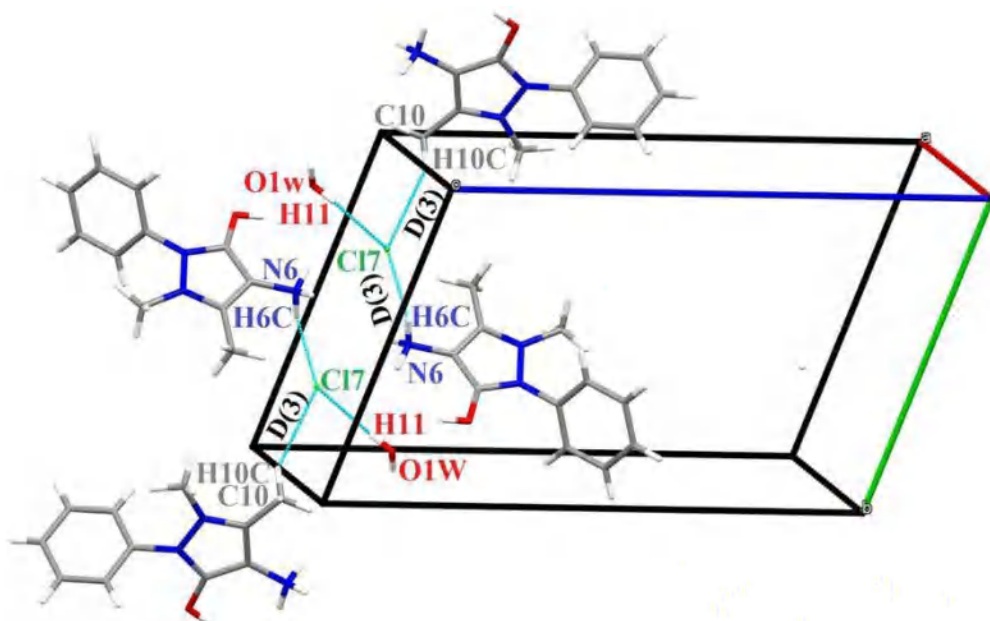


Figure 34 a : Motifs de liaison O1W-H11...C17 et N6-H6C...C1 et C10-H10C...C17.

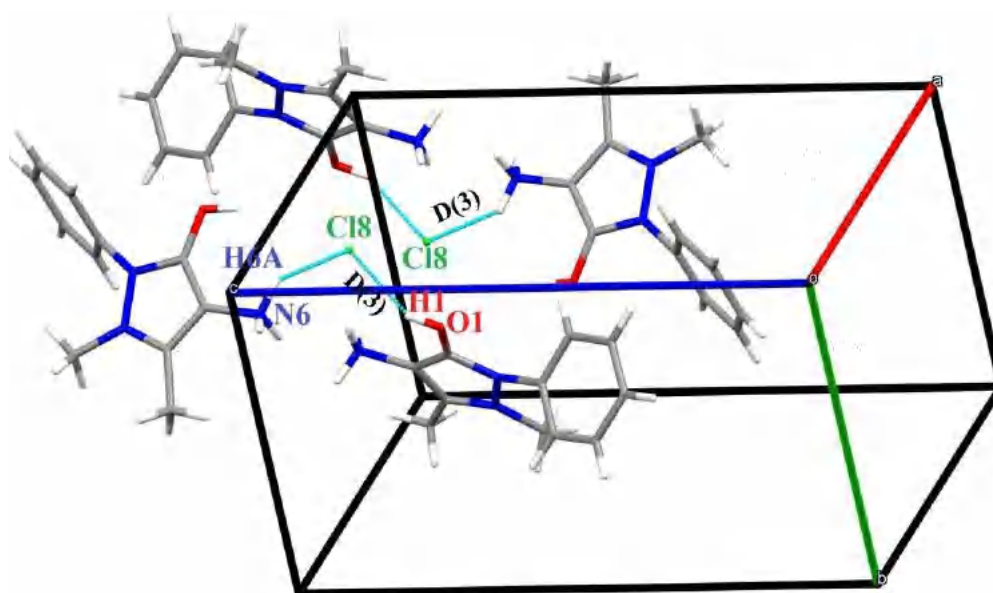


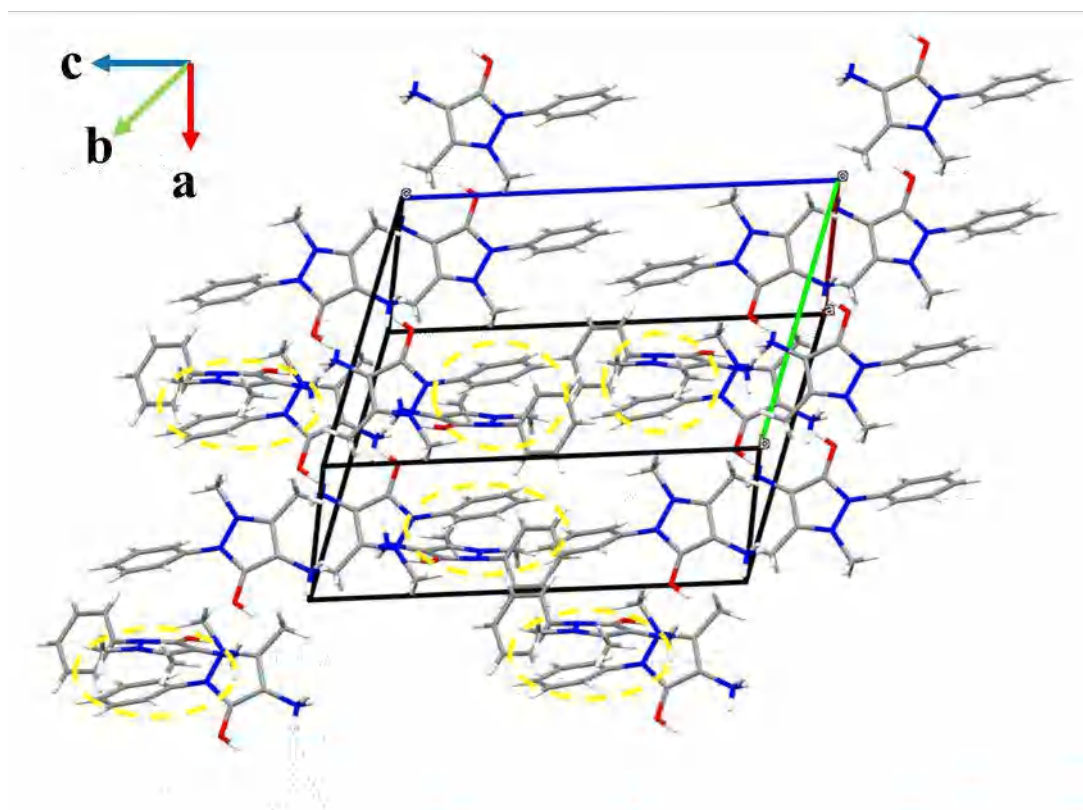
Figure34b: Motifs de liaison O1-H1...C18 et N6-H6A...C18

Les cycles aromatiques entre les cations antiparallèles sont séparés par une centroïde-centroïde de 3.86 Å. Elles sont considérées comme des interactions π - π et sont selon l'axe b. (Tableau 10, Figures 35 et 35 a).

Tableau 10: interaction Cg-Cg et C-H...Cg

Interactions	Distance (Å)
Cg(2)-Cg(3)	3.86
C16-H16...Cg(2)	2.95

Cg (2): C1- C2-C3-C4-C5-C6; Cg (3): N4-N5-C18-C19-C20

**Figure35:** Interactions π - π et C-H... π .

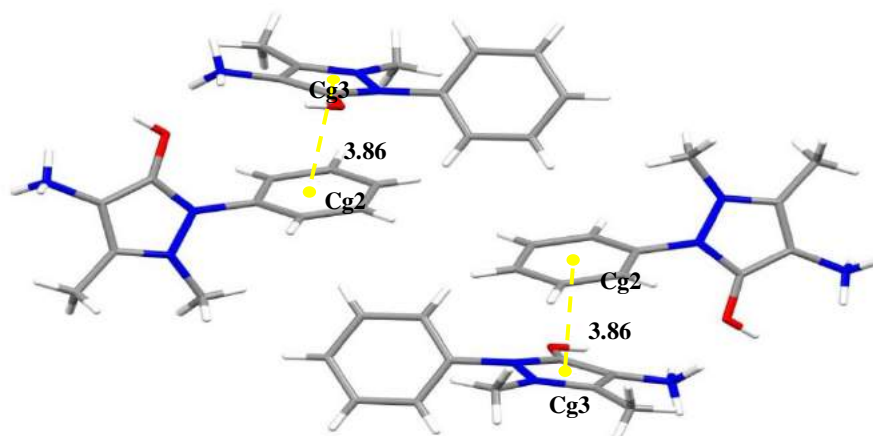


Figure 35 a : Interactions π - π

Par ailleurs, les cycles phényle interagissent via des interactions de type C16-H16... π (2.95Å). La direction de ces liaisons faibles est selon l'axe [111] (Figure 35 b).

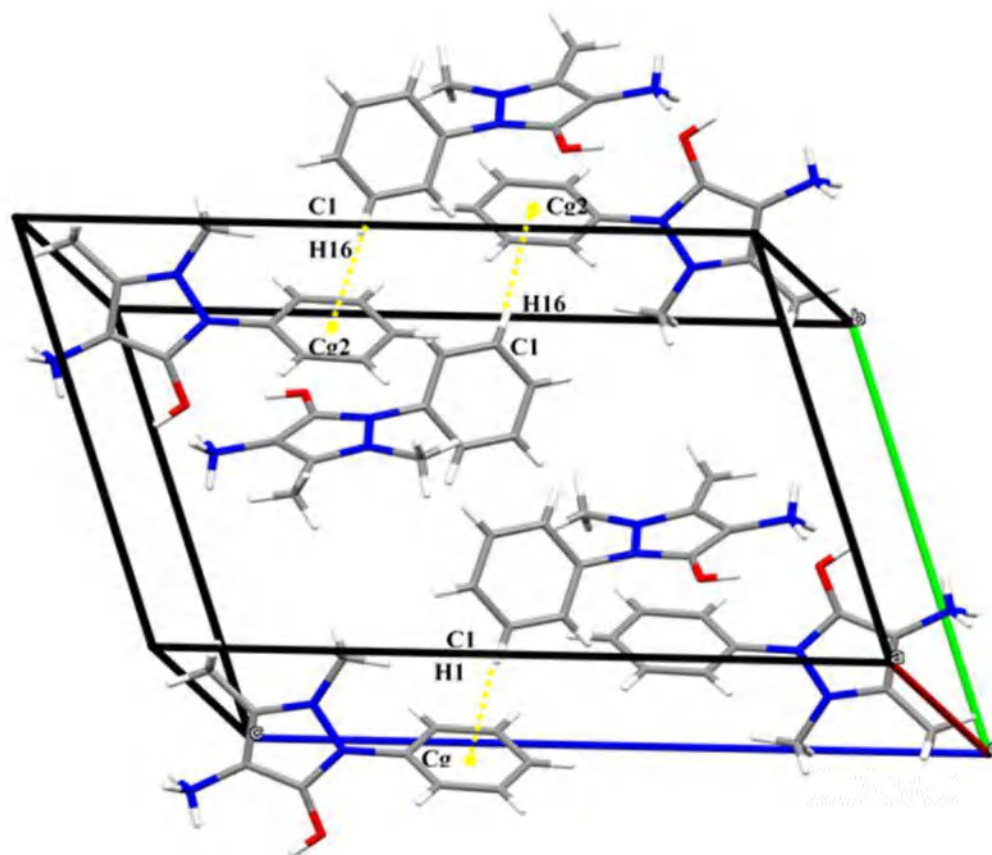


Figure35 b : Interactions C-H... π

3.1.9 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté deux études complètes sur deux nouveaux composés qui présentent une grande similitude dans la partie anionique, en effet les deux structures se composent de l'anion $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. Dans le second composé, l'anion diffère par la présence de deux chlore libres. Ces parties anioniques sont équilibrées par des parties cationiques très différentes, on retrouve un seul cation dans la première structure $[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}]^{2+}$ et deux cations identiques dans la seconde $[\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}]^{2+}$. Les deux molécules contiennent une et deux molécules d'eau de cristallisation, respectivement.

Les deux composés hybrides ont été caractérisés par spectroscopie IR et (ou) par MEB. Les études par diffraction des rayons X, a montré que les deux structures cristallisent dans systèmes cristallins différents, malgré des paramètres de mailles comparables. Il serait intéressant de faire une étude comparative pour expliquer ces valeurs qui semblent être vraiment proches. La cohésion et la stabilité des structures sont assurées par des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène.

3.1.10 Références :

- [1] R. L. Blakley, S. J. Benkovic, *Folates and Pterins*, J.Wiley and Sons, New York 191-253, (1985).
- [2] S. J. Benkovic, *Ann. Rev. Biochem*,49,227,(1980)
- [3] P. Van Beelen, J. W. Van Neck, R. M. de Cock, G .D. Vogels, W. Guijt and C. A. G. Hasnoot, *Biochemistry*, 23,4448,(1984).
- [4] W. Pfeiderer, *Biochemical and Clinical Aspects of Pteridines*, Berlin (1982).
- [5]H. Priewer, H. Kraft, E. Mutschler, *Arzneim-Forsch Drug Re*,36, 213 (1986).
- [6]H. Zhang, C.S. Liu, X.H. Bu, M. Yang, *J. Inorg. Biochem.* 99, 1119–1125 (2005).
- [7] D. Desai, N. Kaushal, U.H. Gandhi, R.J. Arner, C. D-Souza, G. Chen, H. Vunta, K. El-Bayoumy, S. Amin, K.S. Prabhu, *Chem. Biol. Int*, 188,446–456, (2010).
- [8] Y.M. Chen, Y.P. Chen, *Fluid Phase Equilibr*, 282,82, (2009).
- [9] Y. Teng, F. Ji, C. Li, Z. Yu, R. Liu, *J. Lumin*,131, 2661, (2011).
- [10]Y. Teng, R. Liu, C. Li, H. Zhang, *J. Hazard. Mater*, 192 ,1766, (2011).
- [11] A. Lang, C. Hatscher, C. Wiegert, P. Kuhl, *Amino Acids* 36, 333-334, (2009).
- [12] V. Mishra, R. Kumar, *Carbohydr. Polym*, 86,296, (2011) .
- [13] A. Lang, C. Hatscher, P. Kuhl, *Tetra. Lett*, 48, 337, (2007).
- [14] S. C. Jain, S. Sinha, S. Bhagat, W. Errington, C.E. Olsen, *Synth. Commun.* 33, 563–577, (2003).
- [15] L.Oliveira, H.B. Kato , I. Vencato, C. Lariucci, *J. Mol. Struct*, 75,32, (2005).
- [16] S. Prasad, R.K. Agarwal, *Transit. Metal Chem.* 32,143, (2007).
- [17] K. Takagi, M. Tanaka, H. Morita, K. Ogura, K. Ishii, N. Nakata, M. Ozeki, *Eur. J. Med.Chem.* 22, 239–242,(1987).
- [18] C.S. Yao, C.X. Yu, S.J. Tu, D.Q. Shi, X.S. Wang, Y.Q. Zhu, *J. Fluorine Chem.* 128 105–109, (2007).
- [19] N.P. Rai, V.K. Narayanaswamy, S. Shashikanth, P.N. Arunachalam, *Eur. J. Med. Chem.*44, 4522–4527, (2009).

- [20] S. Chandra, D. Jain, A.K. Sharma, P. Sharma, *Molecules* 14,174, (2009).
- [21] N. Raman, S. Sobha, A. Thamarachelvan, *Spectrochim. Acta A*78, 888, (2011).
- [22] N. Raman, S. Sobha, *Inorg. Chem. Commun.* 17,120, (2012).
- [23] M.R. Saber, F.A. Mauther, *J. Mol. Struct.* 1020,177, (2012).
- [24] Y. Teng, R. Liu, C. Li, Q. Xia, P. Zhang, *J. Hazard. Mater.* 190,574, (2011).
- [25] F.L. Crane, I.L. Sun, M.G. Clark, C. Grebing, H. Low, *Biochim.Biophys. Acta*, 811,233–264, (1985).
- [26] A.P. Mishra, *J. Indian Chem. Soc.* 76,35–37, (1999).
- [27] S.M. Sondhi, N. Singhal, R.P. Verma, S.K. Arora, S.G. Dastidar, *Indian J. Chem. Sect. B*,40,113–119,(2001).
- [28] M. J. Llopis, G. Alzuet, A. Martin, J. Borrás, S. Garcia-Granda , R. Diaz,*J.Polyhedron Vol.* 12, No. 20, pp. 2499-2506, (1993)
- [29] R. Wysokinski, D. Michalska, D.C. Bienko, S. Ilakiamani, N. Sundaraganesan, K. Ramalingam, *J. Mol. Struct.* 791,70, (2006).
- [30] V. Krishnakumar, R. John Xavier, *Spectrochim. Acta A* 61,253-260, (2005).
- [31] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, N.L. Chang. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 1555–1573, (1995).
- [32] G.Varsanyi, Vol 1,Vol 2 academic kiaclo,Budapest,(1973).
- [33] E. Dale, Newbury Surface and Microanalysis Science Division, National institute of Standards and Technology, Building 222, Room A1 13,Gaithlersburg, MD 20899Standard less Quantitative Electron-Excited X-ray Microanalysis by Energy-Dispersive Spectrometry: What Is Its Proper Role?
- [34] L.J. Farrugia, *J.Appl. Crystallogr.* 32,837-838, (1999).
- [35] L. J. Farrugia, ORTEP for Windows-A vesrion of ORTEP-III, *J. Appl. Crystallogr.*,30-565, (1997).
- [36] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. ven de Streek, Mercury: visualization and analysis of crystal structures, *J. Appl. Cryst* , 39, 453–457, (2006).

- [37] A.Snell, G.Kehr, B.Wibbeling, R.Fronlich , G. Erker, *Zeitschrift Für Naturforschung*, 58(9),838-842,(2003).
- [38] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr .Sect.C:Cryst Struct Commun* C71,3-8, (2015).
- [39] B.Peng,J-R.Wang, X.Mei, J. *Acta Crystallogr, Sect B: Struct.Sci,Cryst Eng and Mat*, 74-738,(2018).
- [40] Ai-Yan Li, Lin-Lin Xu, Jia-Mei Chen, Tong-Bu Lu,J. *Cryst.Growth Des*,15, 3785,(2015).
- [41] M. Rademeyer,*Acta Cryst. C*60,m55-m56, (2004).
- [42] A. Kessentini, T. Dammak, M. Belhouchet, *Jmol Struct*1149,818-827, (2017).
- [43] https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_60-80-0_IR2.htm
- [44] T .Steiner.*Angew.Chem.Int.Ed*,41-48,(2002).
- [45] A.Chitradevi,S.Athimodam,B.Sridhar,S.A.Bahadur,J *Acta Crystallogr,Sect E*,65-o3041, (2009)
- [46]A.Chitradevi,S.Suresh kumar, S.Athimoolam, S.Asath Bahadur,B.Sridhr, *Jmol Struct*,1099-58, (2015).
- [47] Jian-Zhong Huo,*Acta Crystallogr,Sect E*,65,02691,(2009).
- [48] S.Fazil,R.Ravindran,A.S.Devi,B.K,Bijili ,*JmolStruct*,1021-147, (2012).
- [49] M.Rademeyer. *Acta cryst. E*60, m 3455-m 347, (2004).
- [50]J.MMalitsatsi,A. Lemmerer, *Acta Crystallographica Section C*,2053-2296, (2014).
- [51]A. Chitradevi, S. Suresh Kumar, S. Athimoolam, S. Asath Bahadur, B. Sridhar,*Jmol Struct*,30046-6,(2015).

3.2 Chapitre 2 :

Synthèse, caractérisation et étude structurale de deux composés hybrides, $2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{O})\text{SnCl}_6$ et $2(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})\text{SnCl}_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

3.2.1 Introduction :

Les deux variétés de ligands hétérocycliques contenant l'azote et des groupes fonctionnels importants peuvent donner des électrons ou accepter des protons.

Les aminopyrimidines sont très importantes dans de nombreuses applications pharmaceutiques et biologiques [1-3]. Les dérivés des ligands amino pyrimidines ont révélé des propriétés anti thrombose, antimicrobiennes, antifongiques et anti HIV [4-6], ils forment également une gamme de composés organométalliques avec des activités anticancéreuses et antioxydants [7-9]. A cet effet notre choix s'est porté sur un dérivé amino pyrimidine pour essayer d'obtenir de nouveaux composés hybrides à base d'étain.

Nous avons également utilisé le 8-quinolinol (8-hydroxyquinoline ou hydroxybenzopyridine) qui présente un hétéro-azote ($pK_a = 10,8$) et un groupe phénol substitué ($pK_a = 4,9$) ; c'est un bon conformateur d'adduit acide-base organique et a été utilisé pour former des composés supramoléculaires avec différents acides [10-12]. Par l'introduction de ce dernier ligand, nous aurons ainsi contribué à l'enrichissement des études avec des adduits acide-base organiques [13-14]. Le choix d'utiliser le 8-quinolinol avec le chlorure de l'étain, a été fait dans le but d'obtenir des composés à propriétés intéressantes.

3.2.2 Synthèse et caractérisation par spectroscopie infrarouge des deux composés : $2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{O})\text{SnCl}_6$ (composé III) et $2(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})\text{SnCl}_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (composé IV)

3.2.2.1 Synthèse des deux composés :

Les deux composés ont été obtenus à partir d'un mélange d'une quantité du ligand et de 1mmol (0.225g) de Chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Le mélange est dissout dans un volume de 10ml de $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (35%). Les deux solutions sont portées à une température de 70°C sous agitation constante pendant 2h. Après évaporation lente (quelques semaines) à l'air libre, des cristaux transparents ont été obtenu pour les deux composés.

Les quantités des ligands pour les deux composés sont :

- Composé III : 2-Amino 4-hydroxy 6-methyl pyrimidine (2mmol, 0.2783g)

- Composé IV: hydroxybenzopyridine (2mmol, 0.29032g)

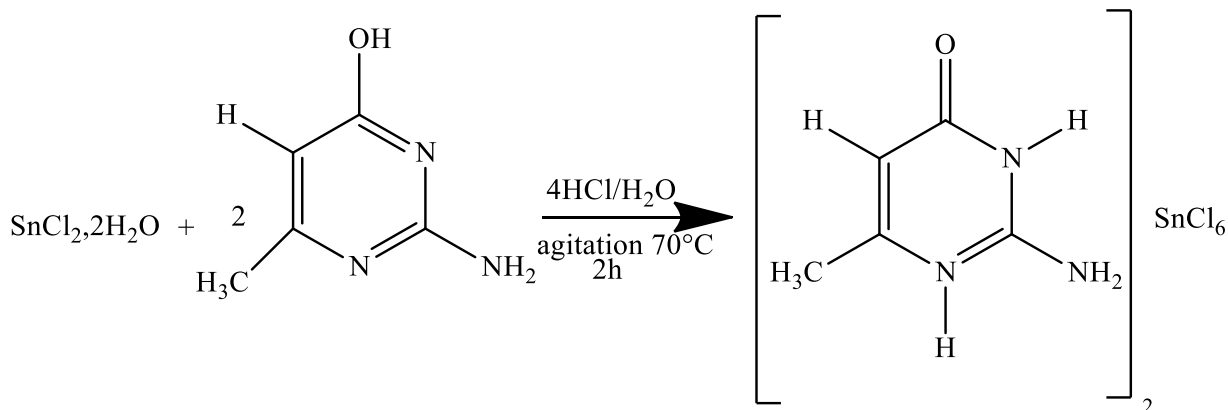


Schéma réactionnel simplifié de la synthèse du composé III

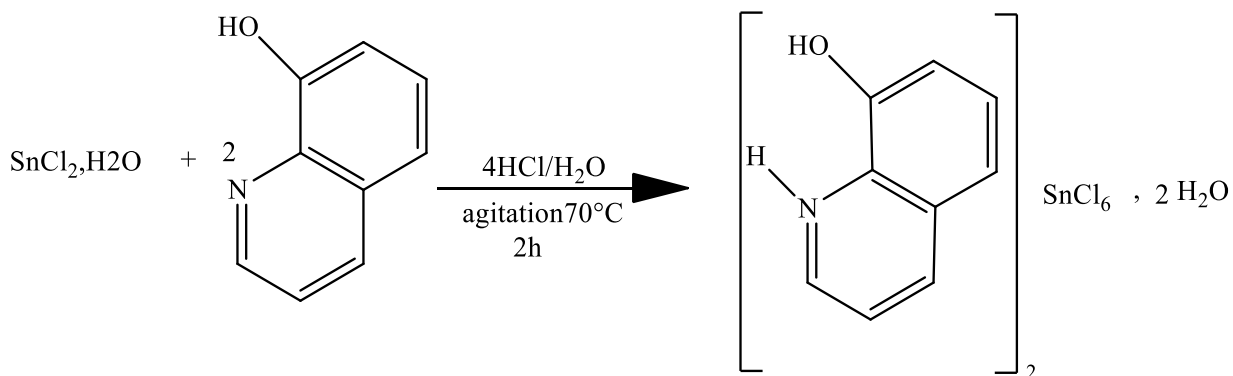


Schéma réactionnel simplifié de la synthèse de composé IV

3.2.2.2 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier pour le composé III :

Pour obtenir plus d'informations sur les groupes fonctionnels présents dans la structure, nous avons réalisé le spectre IR du composé III, cette caractérisation n'a pas pu être effectuée pour le composé IV faute de quantité suffisante du produit, sachant que les échantillons (pastilles) ont été élaborés avec le produit pur.

L'analyse du composé III a été effectuée sur un spectrophotomètre «Agilent Cary 600 » du centre de recherche en biotechnologie de Constantine (CRBt). Les mesures ont été effectuées dans le domaine 400 à 4000 cm^{-1} .

L'examen de spectre infrarouge présente deux séries de bandes de transmittance :

Composé III : Bis (2-Amino-4-méthyl-6-oxo-3,6-dihydropyrimidine-1-ium hexachlorostannate(IV)).

Le spectre (Figure 1) présente deux régions : ainsi les vibrations sont consignées dans le (Tableau 1)

Tableau 1 : Bandes de vibrations.

ν (cm ⁻¹)	Bandes de vibrations
ν (NH ₂) _{asym}	3576
ν (NH ₂) _{sym}	3389
ν (NH) ⁺	3200
ν (CH ₃) étirement antisymétrique	3000-3200
ν (CH ₃) étirement symétrique	2800-2771.71
ν (C-N)	1400
ν (C-NH ₂) _{cisaillement}	1300
ν (C=O) _{élongation}	1000
ν (CH ₃)	3100
ν (C=C) _{élongation}	1600
ν (C=N-C), C-C=N), (C=C-C)	1081-500
ν (Sn-Cl)	500

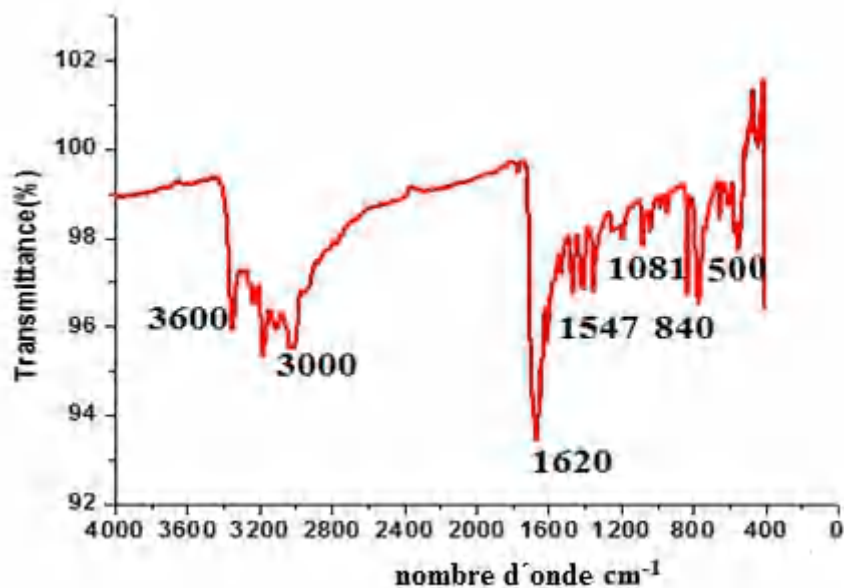


Figure 1: Spectre infrarouge de

bis (2-Amino-4-méthyl-6-oxo-3,6-dihydropyrimidine-1-ium hexachloro stannate(IV))

3.2.3 Enregistrement des intensités et étude Cristallographique :

Un bon monocristal a été sélectionné sous un microscope optique puis monté sur une tête goniométrique qui sera placée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Bruker APEXII équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD.

On utilise la radiation monochromatique $K\alpha$ de Molybdène ($MoK\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$).

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats des affinements sont consignés dans le tableau 2.

L'étude cristallographique et les représentations graphiques des deux composés hybrides ont été réalisées à l'aide de l'interface Wingx et des logiciels ORTEP, Mercury

3.2.3.1 Résolution des structures :

Les deux structures ont été résolues dans le groupe d'espace P-1. Les paramètres des mailles cristallines, les données cristallographiques et les résultats des affinements sont consignés dans le (Tableau 2).

Les solutions des structures ont été trouvées par le programme Sir92 puis affinées à l'aide du programme SHLEXL97. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ont été

places par calculs géométriques, les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et les fonctions amine ont été localisés sur les cartes des différences de fourrier.

Tableau2 : Données cristallographiques et résultats d'affinement des composés étudiés.

Composés	III	IV
Formule	2(C ₅ H ₈ N ₃ O)Cl ₆ Sn	2(C ₉ H ₈ NO)Cl ₆ Sn.2(H ₂ O)
Mr (g/mol)	583.68	659.77
Temperature(K)	293	293
Longeur d'onde	0.71073	0.71073
Système	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P-1	P-1
a (Å)	6.5951 (2)	7.227 (5)
b (Å)	8.1913 (3)	9.520 (5)
c (Å)	9.0310 (3)	9.524 (5)
α(°)	86.716 (2)°	83.270 (5)°
β(°)	87.179 (2)°	80.090 (5)°
γ(°)	88.265 (2)°	71.160 (5)°
V (Å ³)	486.30 (3)	609.6 (6)
Z	1	1
Dc	1.993	1.797
Réflexions collectées	25088	26664
Réflexions Indépendantes / Rint [F0 ≥ 4σ(F0)]	7008/0.029	7320/0.057
*Data/restraints/parameters	9973/0/115	9872/0/142

Réflexions avec $[I > 2\sigma(I)]$	6310	6576
R1 / wR2 $[I > 2\sigma(I)]$	0.032/0.086	0.021/0.057
G.O.F	1.05	1.06
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$ (e \AA^3)	2.51/-1.89	0.69/-0.41
$\theta_{\max}/\theta_{\min}$ ($^{\circ}$)	42.6/5.4	39.9/4.9
h	-10 → 12	-10 → 12
k	-15 → 14	-17 → 17
l	-17 → 17	-17 → 17

3.2.4 Structure moléculaire du composé 2 ($C_5H_8N_3O$) $SnCl_6$:

3.2.4.1 Description de la structure cristalline du composé ($C_5H_8N_3O$) $_2SnCl_6$:

L'unité asymétrique du composé Bis (2-Amino-4-méthyl-6-oxo-3,6-dihydropyrimidine-1-ium)hexachloro stannate(IV) est formée d'un atome d'étain en position spéciale (sur un centre d'inversion) est relié à trois atomes de chlore en positions générales et d'un ligand organique (2-Amino-4-méthyl-6-oxo-3,6-dihydropyrimidine-1-ium) (Figure 2). L'étain étant en position spéciale du groupe d'espace P-1, va engendrer trois autres atomes de chlore pour donner un octaèdre comparable à ceux cités par la littérature [15,16]. (Figure 3). Le motif est constitué par un octaèdre $[SnCl_6]^{2-}$ et deux ligands organiques $[C_5H_8N_3O]^+$.

La Cambridge structural Data base CSD version 2022 a révélé que parmi 245 structures de hexachlorostannate l'anion $[SnCl_6]^{2-}$ se trouve sur le centre d'inversion dans 81 cas.

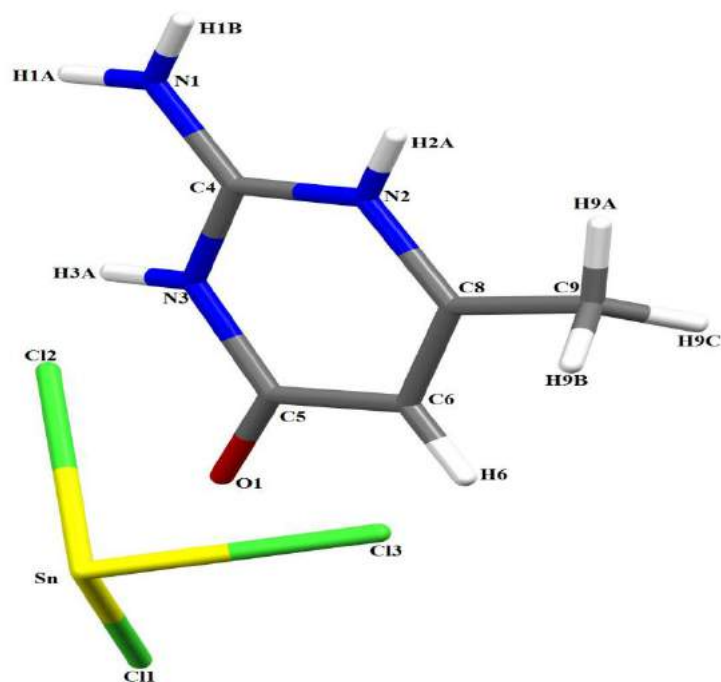


Figure 2 : Unité asymétrique du composé $(C_5H_8N_3O)_2SnCl_6$

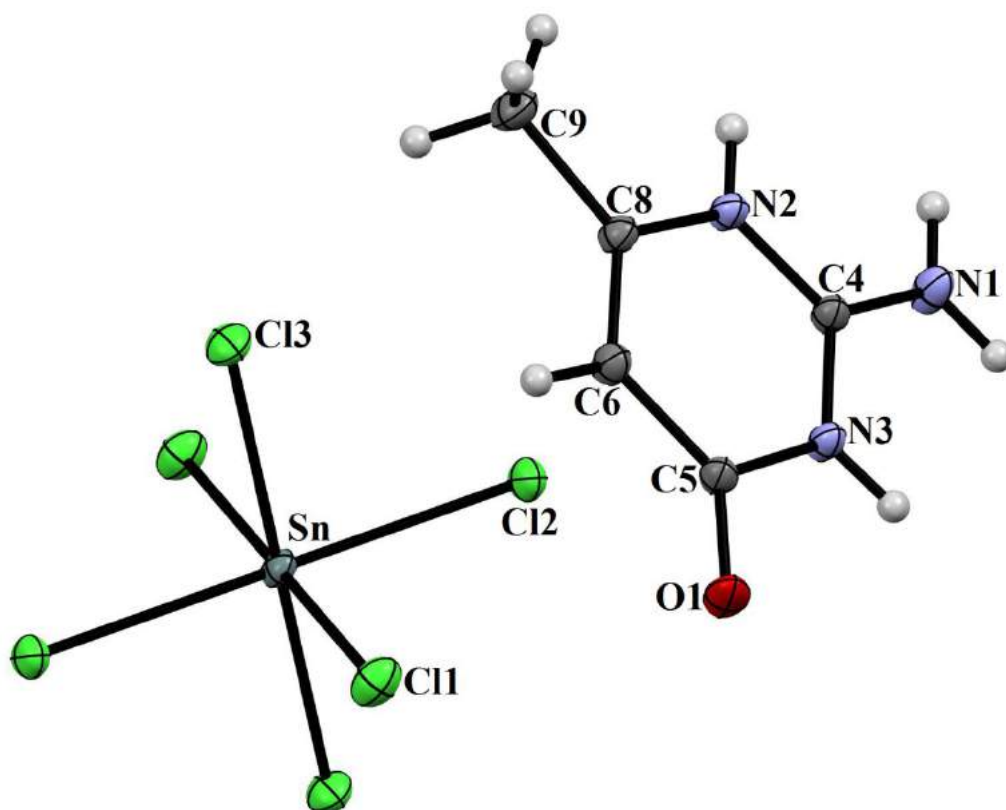


Figure 3 : Ortep du composé $(C_5H_8N_3O)_2SnCl_6$

La maille élémentaire du composé contient deux unités asymétriques, ce qui correspond un seul motif $2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{O})^+ [\text{Sn Cl}_6]^{2-}$ (Figure 4).

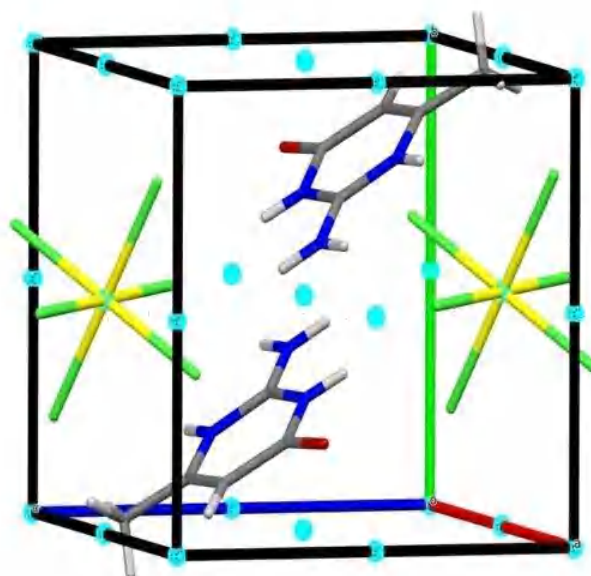


Figure 4 : Maille élémentaire du composé $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{O})_2\text{SnCl}_6$

Afin de donner au mieux une description précise de la structure du composé III, nous allons regarder les deux parties, organique et inorganique, chacune dans les détails.

La partie organique représentée par le ligand (2-amino 4-hydroxy 6-méthyl pyrimidine) est représenté dans la figure 5, où l'on remarque qu'il est aussi le keto tautomère du 6-méthylisocytosine. Ce dernier présente deux sites essentiels favorables à la protonation de l'atome d'azote et de l'atome d'oxygène.

Figure 5 montre les sites les plus favorable à la protonation est l'atome d'azote, ce qui est le cas dans notre composé.

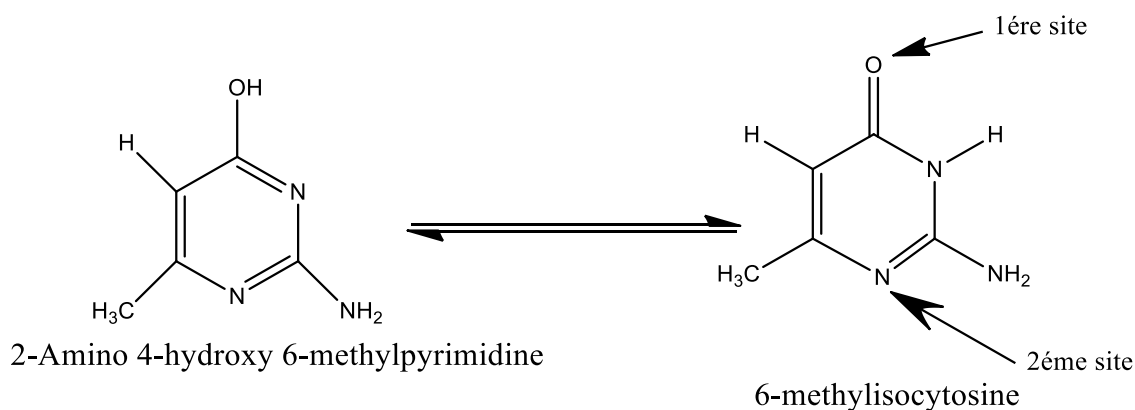


Figure 5 : Sites favorables pour la protonation de notre ligand organique

Enchaînement des entités organiques :

Les entités cationiques sont agencées selon des couches qui se développent parallèlement au plan (a, b). Il y a d'autres façons de regarder l'agencement de ces couches en considérant d'autres plans, par exemple en considérant le plan (011), où l'on constate l'apparition de doubles couches de cations (Figure 6).

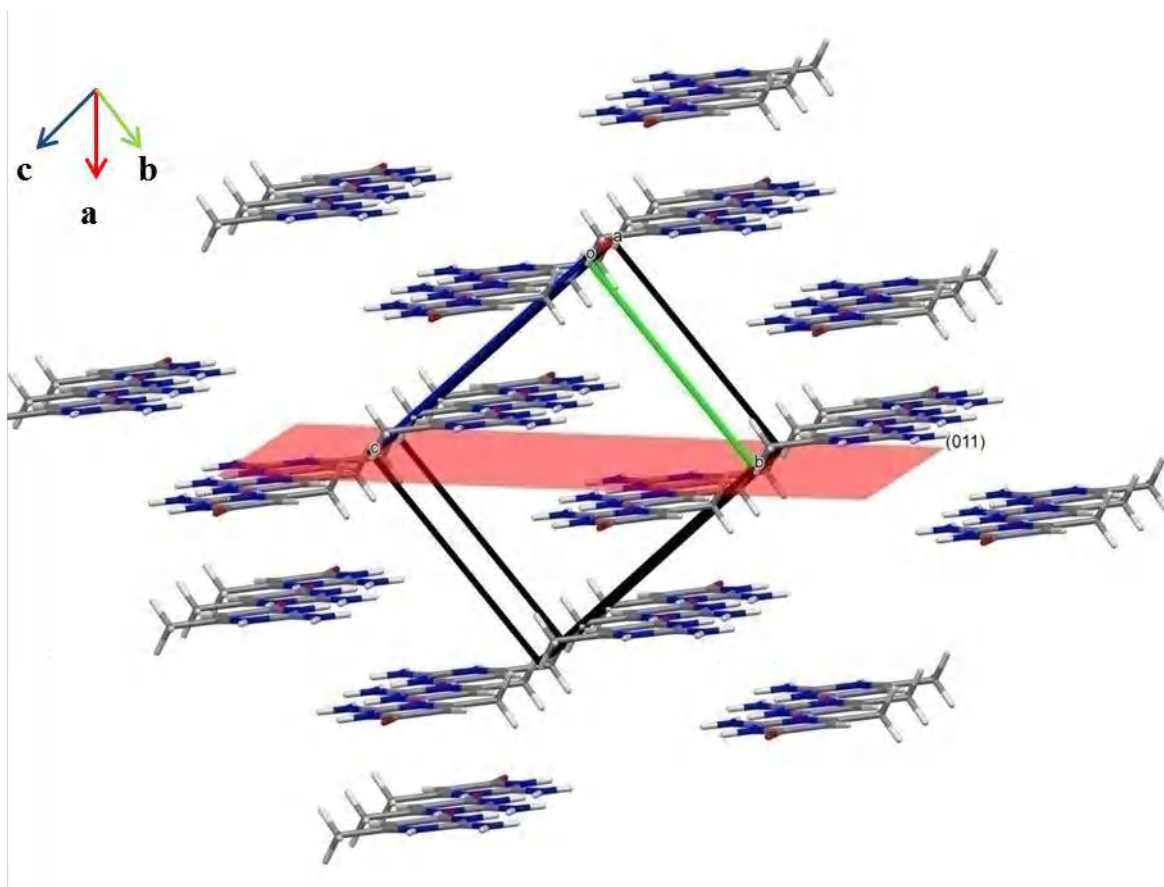


Figure 6: Empilement des cations dans la maille.

L'anion $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ représentant la partie inorganique est un octaèdre quasi régulier avec un degré d'oxydation +4 pour l'étain (Figure 7). L'atome d'étain est en position spéciale, il est entouré par six atomes de chlore (trois en position générale et trois autres engendrés par symétrie). Les longueurs et angles de liaisons sont plus grands que ceux dans les composés rapportés par la littérature [17-24]. La déformation de l'octaèdre est généralement dû aux interactions avec les autres molécules environnantes.

Les longueurs et angles de liaisons dans l'octaèdre sont consignés dans les tableaux de l'annexe III.

Atome1	Atome 2	Distance (Å)
Sn	Cl1	2,4129(3)
Sn	Cl2	2,4593(3)
Sn	Cl3	2,4140(3)

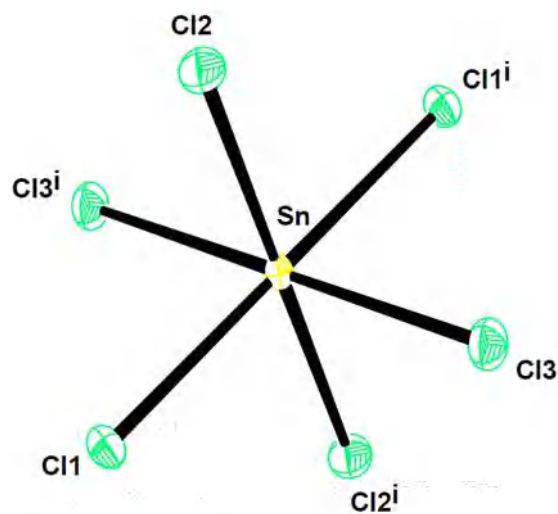


Figure 7 : Environnement octaédrique de l'étain ; (i): $-x+1, -y+1, -z$

Enchaînement des octaèdres de SnCl_6 :

La Figure 8, nous permet de retrouver l'enchaînement des octaèdres $[\text{SnCl}_6]$. On remarque l'enchaînement tridimensionnel de ces octaèdres selon des couches et des files selon que l'on considère l'un ou l'autre des trois plans (a, b), (b, c) ou (a, c).

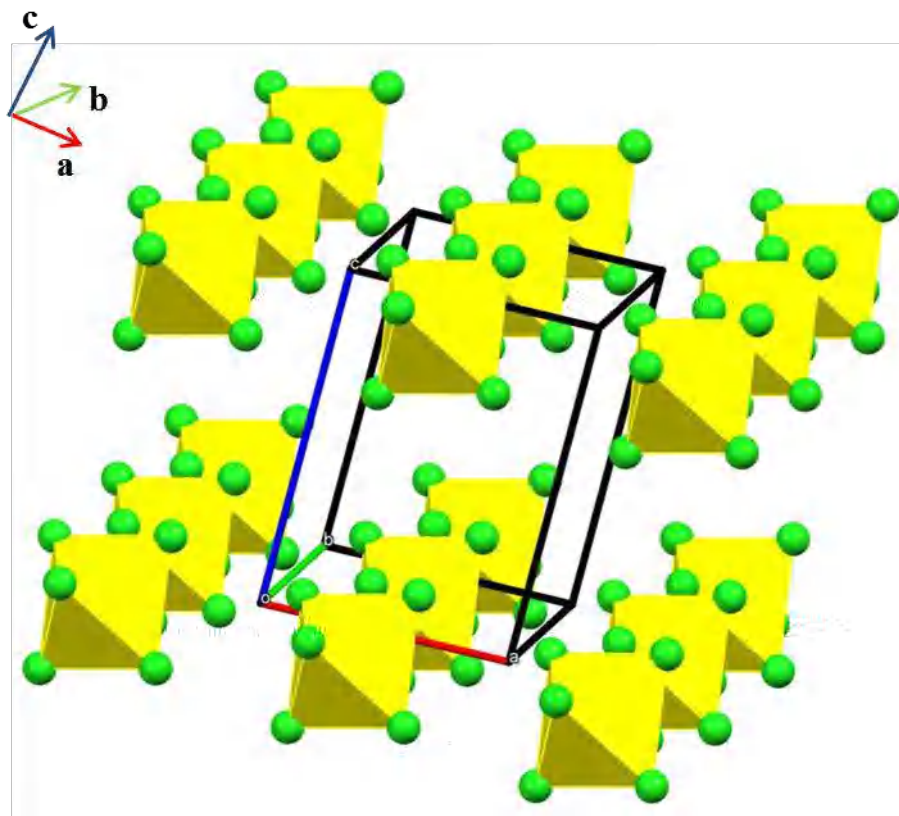


Figure 8: Enchaînement des octaèdres dans la maille.

L'empilement de la structure du composé (III) parallèlement au plan (b, c) (Figure 9)

nous permet de décrire la structure de ce composé comme étant une succession de couches anioniques d'octaèdres $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ et cationiques $[\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{O}]^+$. Ces couches sont parallèles au plan (a, b), à $c = 0$ pour les couches anioniques et à $c = \frac{1}{2}$ pour les couches cationiques.

Ces différentes couches anioniques et cationiques sont formées par des files d'octaèdres $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ et d'entités organiques $[\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{O}]^+$, qui se développent le long de l'axe a (Figure 9).

- Les files anioniques sont situées à $(b = \frac{1}{2}, c = 0)$.
- Les files cationiques sont à $(b = \frac{1}{4}, c = \frac{1}{4})$ et $(b = \frac{3}{4}, c = \frac{3}{4})$.

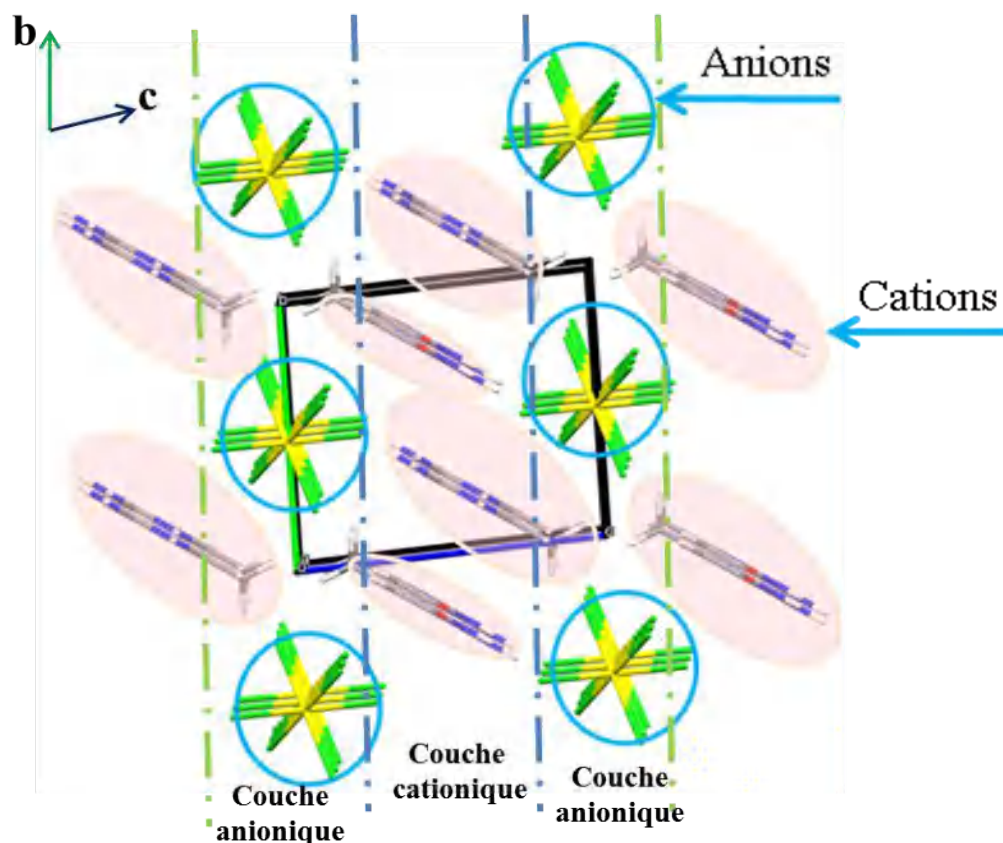


Figure 9 : Disposition alternée des couches cationiques et anioniques dans le réseau

3.2.5 Cohésion de la structure cristalline :

La cohésion dans la structure est assurée par des interactions type liaisons hydrogène, cation-cation (N-H...O) et cation-anion (C-H...Cl).

Tableau 03: Liaisons hydrogène dans la structure du composé III

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C6—H6...Cl3 ⁱⁱ	0.93	2.80	3.6411 (14)	151
C9—H9B...Cl3	0.96	2.65	3.5241 (17)	151
N1—H1B...O1 ⁱⁱⁱ	0.86	2.17	2.8863 (16)	141
N1—H1B...Cl2 ^{iv}	0.86	2.68	3.2617 (12)	126
N1—H1A...Cl1 ^v	0.86	2.52	3.3566 (13)	164
N1—H1A...Cl3 ^{vi}	0.86	2.91	3.4043 (14)	118
N2—H2A...O1 ⁱⁱⁱ	0.86	1.95	2.7343 (14)	150
N3—H3A...Cl2 ^v	0.86	2.36	3.1915 (11)	162

Les codes de symétries : (ii) $-x+1, -y+2, -z$; (iii) $x+1, y, z$; (iv) $-x+2, -y+1, -z+1$; (v) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vi) $x, y, z+1$.

La projection des entités organiques sur le plan (b, c), laisse apparaître des liaisons N-H...O modérées qui permettent la cohésion partielle dans le cristal (Figure 10). Ces différentes liaisons cation/cation forment des cycles de motifs $R_2^2(4)$, $R_2^2(12)$ et $R_2^1(6)$ (Figure 11).

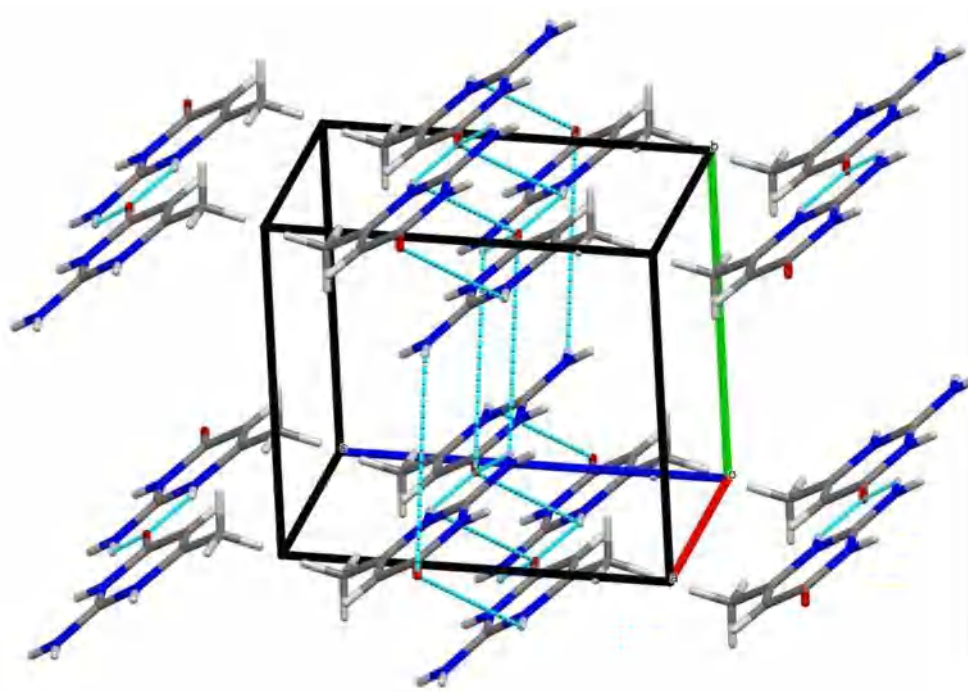


Figure 10 : Liaisons hydrogène cation/cation

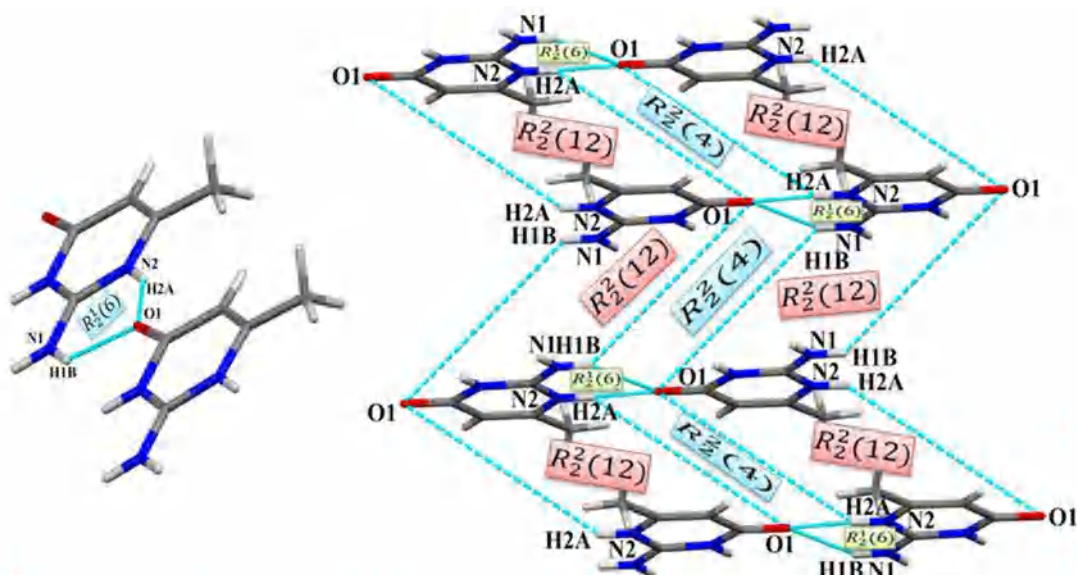


Figure 11 : Motifs de liaisons entre les cations

L'atome de carbone et l'atome d'azote forment des liaisons hydrogène avec l'atome de Chlore de la partie inorganique. Ces deux types de liaisons hydrogène complètent la cohésion dans le cristal. Ces interactions sont représentées en Figure 12 et leurs valeurs sont consignées dans le (Tableau3).

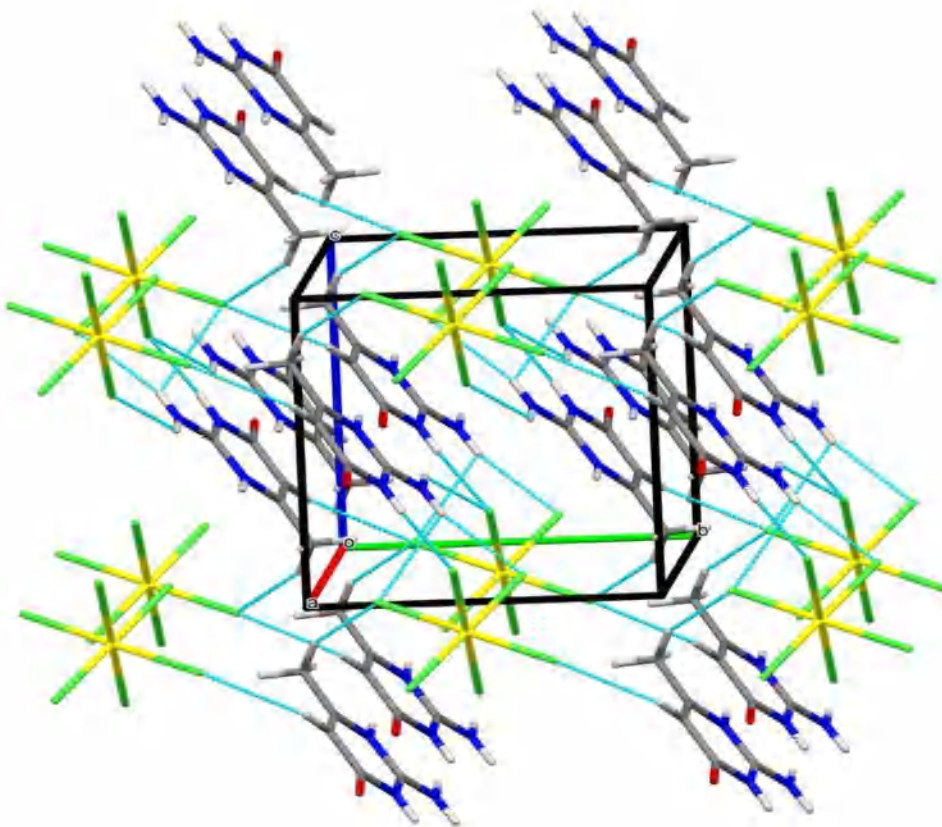


Figure12: Liaisons hydrogène cations/anions

Ces liaisons hydrogène faibles cations/anions forment des cycles de motifs $R_4^2(12)$, $R_1^2(4)$, $R_2^2(8)$, $R_4^2(16)$ (Figure 13).

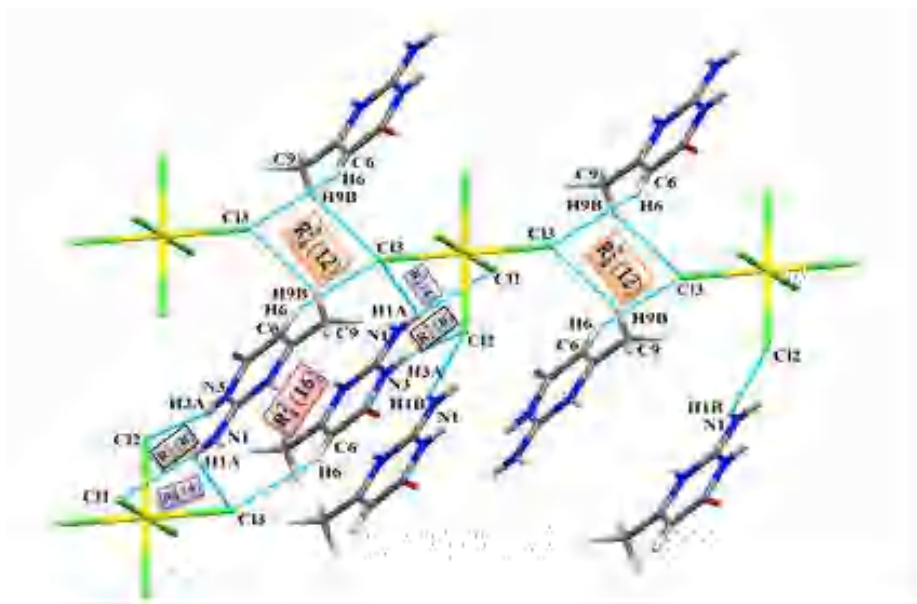


Figure 13: Motifs de liaisons hydrogène entre cations et anions.

3.2.6 Structure moléculaire du composé $2(C_9H_8NO)_2SnCl_6 \cdot 2(H_2O)$:

3.2.6.1 Description de la structure cristalline du composé

$(C_9H_8NO)_2SnCl_6 \cdot 2(H_2O)$:

L'unité asymétrique du composé (IV) (bis hydroxybenzopyridinium hexachlorostannate IV dihydraté) est constituée d'un atome d'étain en position spéciale (sur un centre d'inversion) relié à trois atomes de chlore en positions générales, d'un ligand organique (le hydroxybenzopyridinium) (Figure 15) et d'une molécule d'eau. Étant sur un centre d'inversion, l'étain va engendrer par la symétrie une trois autres chlores, pour donner l'anion $[SnCl_6]^{2-}$, cet anion constitue un octaèdre quasi-régulier et est comparable à ceux cités par la littérature [17,24].

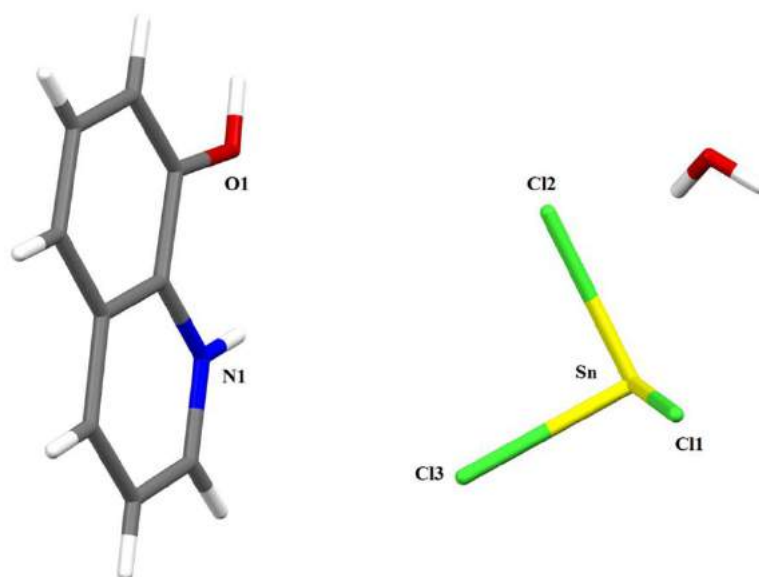


Figure 15 : Unité asymétrique du composé $(C_9H_8NO)_2SnCl_6 \cdot 2(H_2O)$

La maille élémentaire du composé IV contient deux unités asymétriques

$(C_9H_8NO)^+[SnCl_6]^{2-} \cdot (H_2O)$. Au vu du centre d'inversion et compte tenu de la position spéciale de l'atome d'étain, la molécule composant notre structure est formée par deux cations protonnés et deux molécules d'eau ; la formule du composé IV est donc $(C_9H_8NO)_2SnCl_6 \cdot 2(H_2O)$ (Figure 16 et 17).

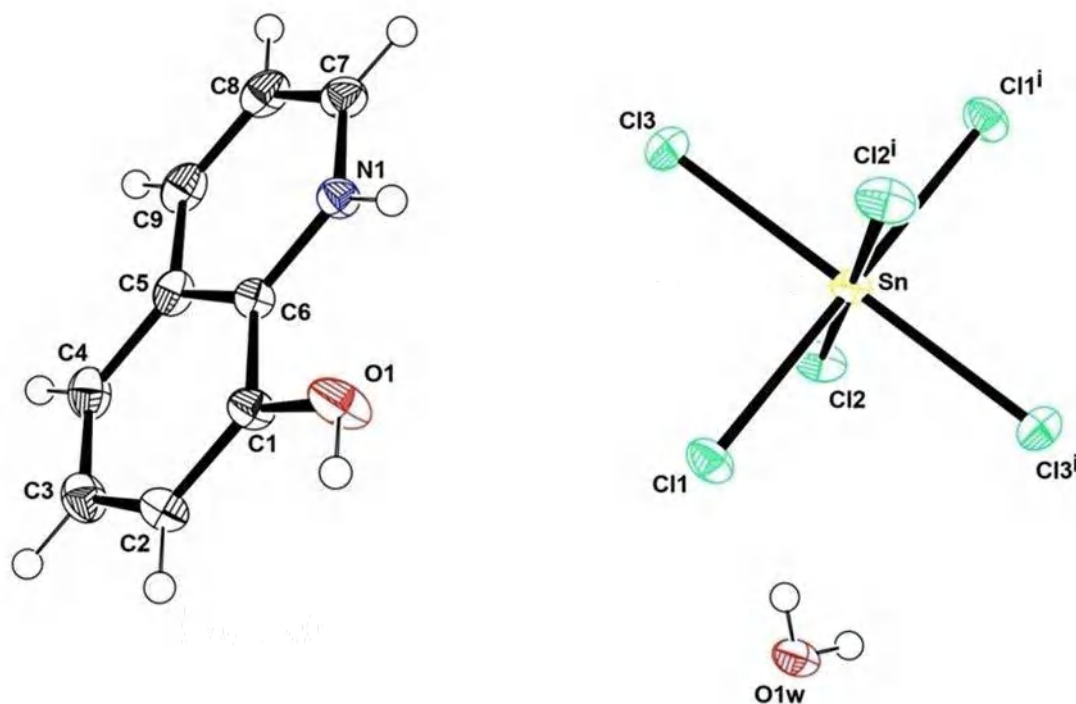


Figure 16 : Structure du composé $(C_9H_8NO)_2SnCl_6(H_2O)$

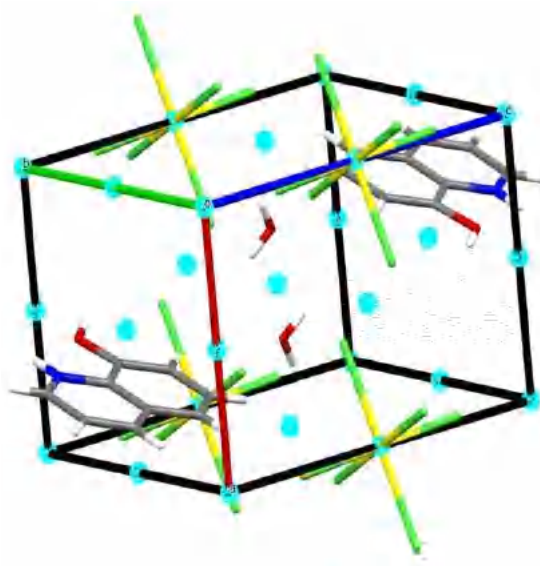


Figure 17: Contenu de la maille élémentaire du composé $(C_9H_8NO)_2SnCl_6(H_2O)$

3.2.7 Réseau de la structure cristalline :

La projection du réseau cristallin sur les plans (a, b), (b, c) et (a, c) sont représentées au (Figures 18, 19 et 20). Ces différentes vues, nous permet de distinguer les successions des couches cationiques et anioniques et les molécules d'eau.

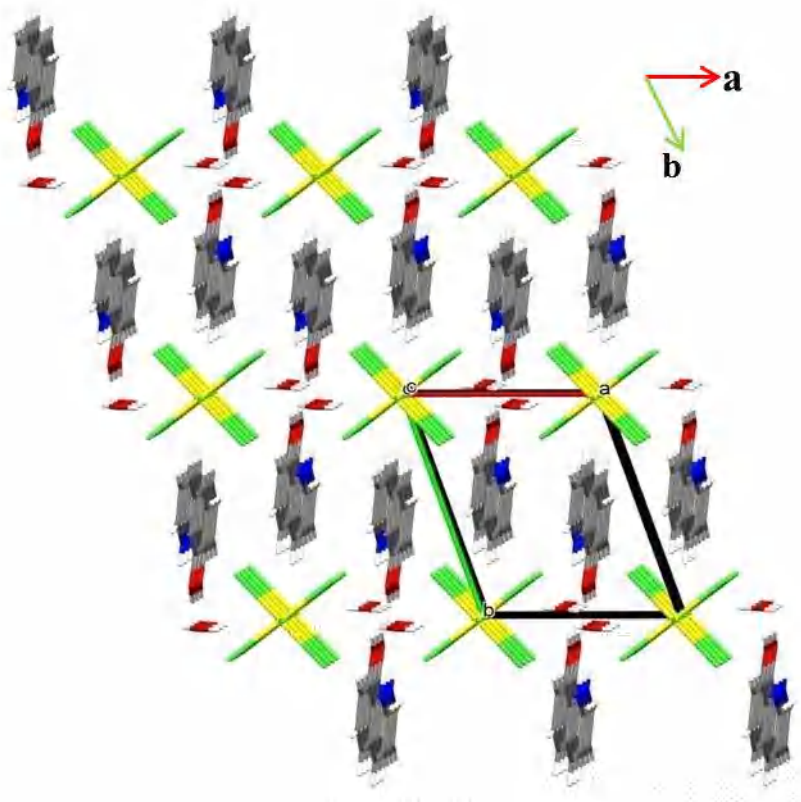


Figure 18 : Projection du réseau cristallin en légère perspective sur le plan

(a, b)

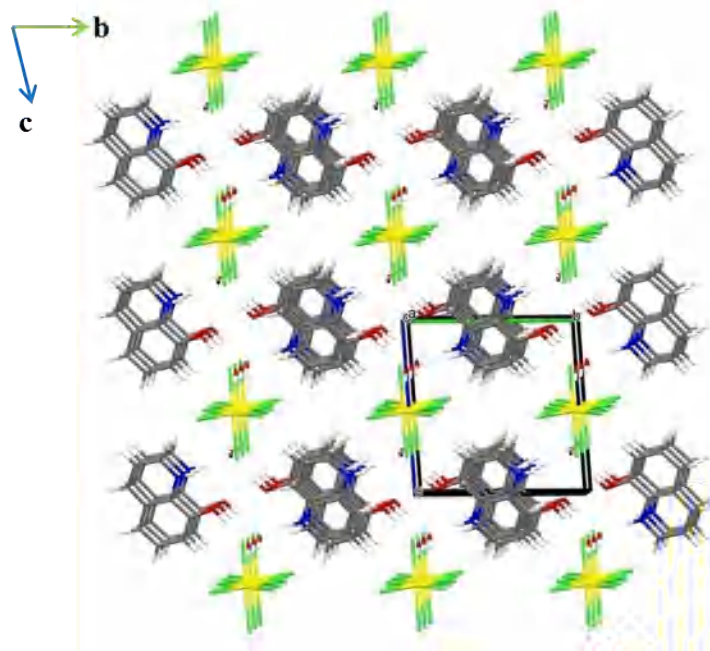


Figure 19 : Projection du réseau cristallin en légère perspective sur le plan

(b, c)

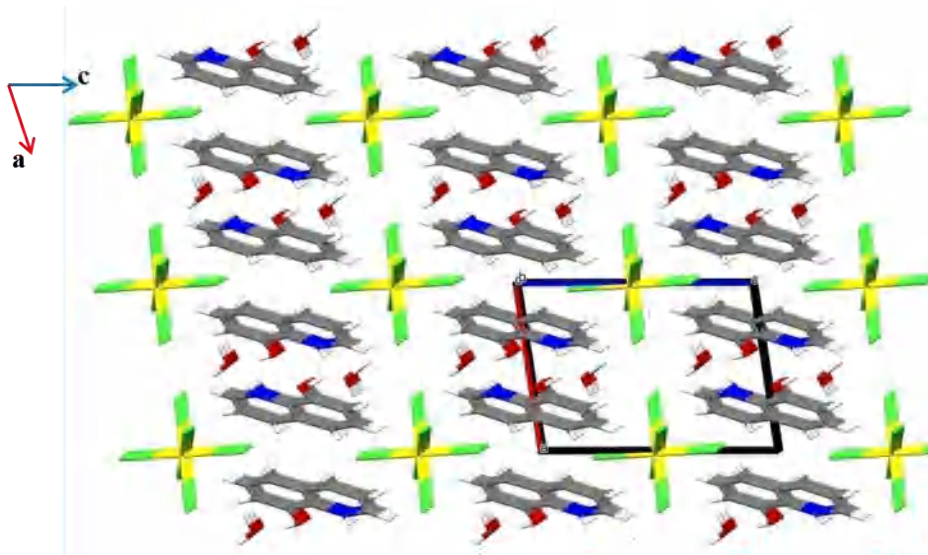


Figure 20 : Projection du réseau cristallin en légère perspective sur le plan

(a, c)

Afin de mieux comprendre l'empilement de ces couches, nous montrons les différentes couches .

Couches cationiques : la (Figure 21) représentent les couches cationiques situées à $b = \frac{1}{2}$.

Cette couche est constituée en réalité par des files de cations à $c=0$.

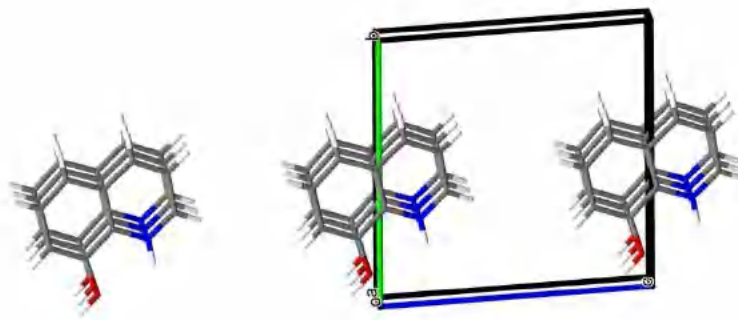


Figure 21 : Projection des couches cationiques en légère perspective sur le plan (b, c)

L'anion $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ représentant la partie inorganique est un octaèdre quasi régulier avec un degré d'oxydation +4 pour l'étain (Figure 22). L'atome d'étain est en position spéciale, il est entouré par six atomes de chlore (trois en position générale et trois autres engendrés par symétrie).

Les longueurs et angles de liaisons dans l'octaèdre sont consignés dans les tableaux de l'annexe III.

Sn—Cl3	2.4219 (11)
Sn—Cl2	2.4292 (13)
Sn—Cl1	2.4342 (13)

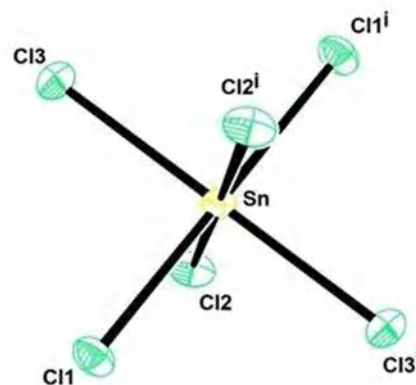


Figure 22 : Octaèdre de l'anion SnCl_6^{2-}

$$i = -x+2, -y+2, -z+1$$

Couches anioniques : la (Figure 23) montre des couches anioniques situées à $c=1/2$. Ces couches sont formées par les files d'anions $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ parallèle à l'axe a et situées à $c=1/2$.

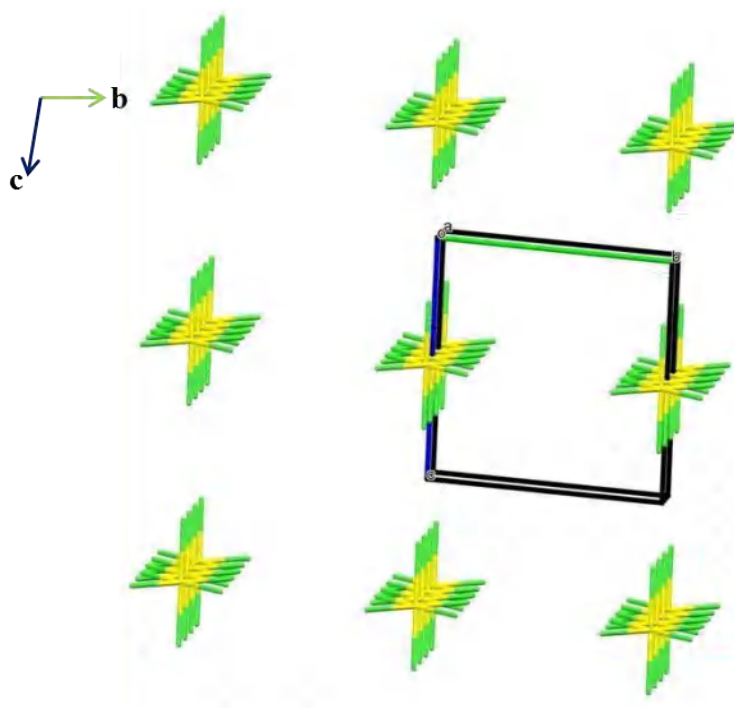


Figure 23 : Projection des couches anioniques en légère perspective sur le plan (b, c)

Entre les couches cationiques et anioniques, viennent s'insérer des couches entières de molécules d'eau.

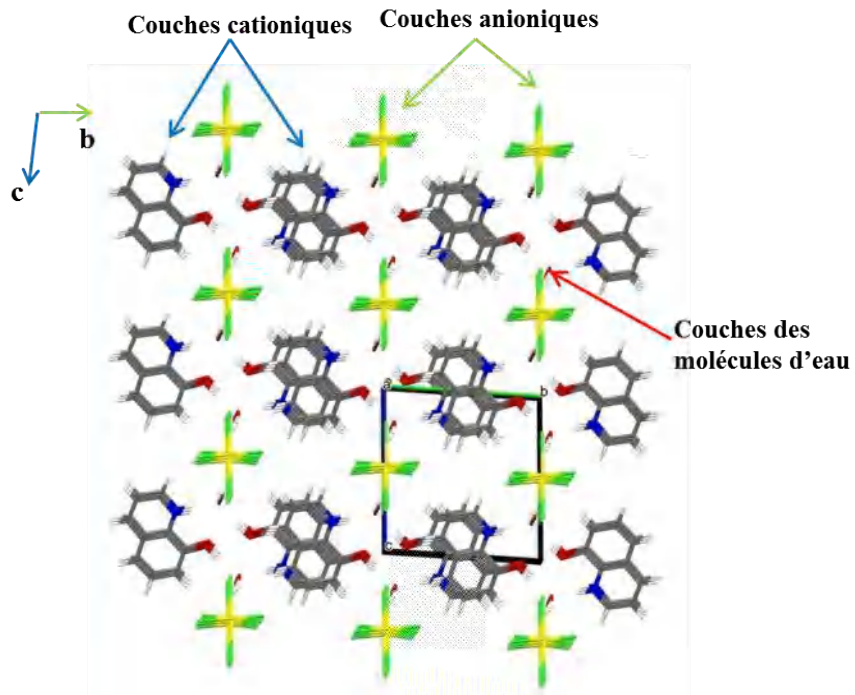


Figure 24 :Projection des différentes couches

3.2.8 Cohésion de la structure cristalline:

La cohésion de la structure du bis hydroxybenzopyridinium hexachlorostannate IV di hydraté est assurée par des liaisons hydrogène et des interactions $\pi \dots \pi$.

Tableau 5 : Liaisons hydrogène :

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1W—H12...Cl3 ⁱⁱ	0.73	2.76	3.3619 (17)	141
O1W—H12...Cl2 ⁱⁱⁱ	0.73	2.88	3.4811 (15)	141
C2—H2...Cl3 ^{iv}	0.93	2.90	3.7163 (18)	148
C8—H8...Cl2 ^v	0.93	2.90	3.8089 (17)	166
O1—H1...O1W ^{vi}	0.8646 (8)	1.8346 (10)	2.6970 (15)	175.00 (7)
O1W—H11...Cl1	0.76	2.61	3.299 (2)	152
O1W—H11...Cl2	0.76	2.79	3.3168 (15)	129
N1—H1A...O1	0.86	2.30	2.6493	104
N1—H1A...O1W ^{vii}	0.86	2.00	2.8456	166
C4—H4...Cl1	0.93	2.78	3.7019	174

Les codes de symétries : (ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x+3, -y+2, -z+1$; (iv) $x, y, z+1$; (v) $-x+2, -y+1, -z+1$; (vi) $-x+2, -y+2, -z+2$; (vii) $1-x, 1-y, -z$

Tableau 6 : Les interactions de type Cg-Cg

interaction	distances
Cg(1) ... Cg(1) ⁱ	3.4943
Cg(2) ... Cg(1)	3.6438
Cg(2) ... Cg(2) ⁱⁱ	3.7888

Les codes de symétries : (i) $1-x, 1-y, -z$; (ii) $2-x, 1-y, -z$

Selon les trois dimensions de la maille on voit que le réseau est bâti par les différentes interactions de liaisons hydrogène (Tableau 6, Figure 22)

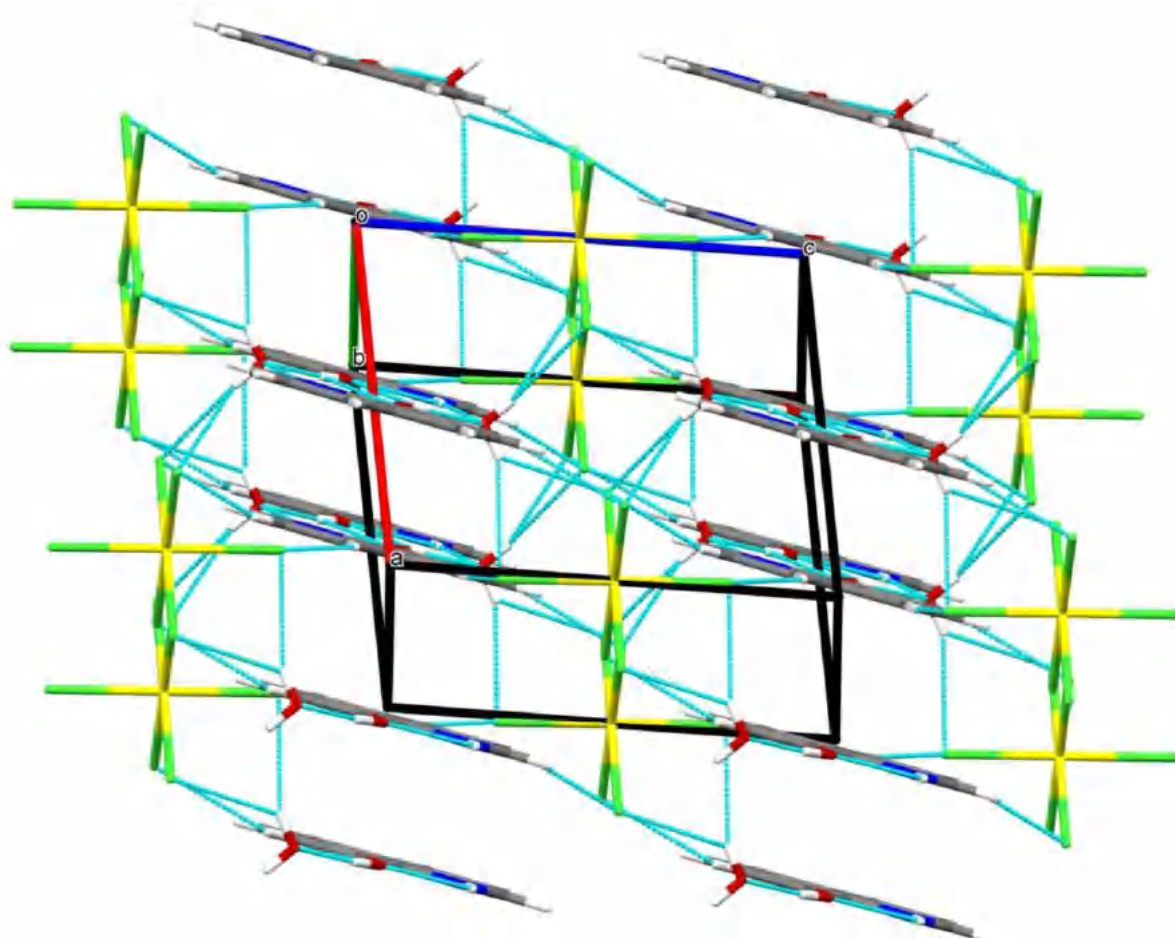


Figure22: Vue en perspective des liaisons hydrogène.

L'atome de chlore de l'ion $[\text{Sn Cl}_6]^{2-}$ est un accepteur de la liaison hydrogène par six interactions avec la molécule d'eau et le cation forment ainsi des cycles de liaison hydrogène $R_1^2(4)$ et $R_3^3(10)$, $R_2^2(7)$ selon les trois directions de la maille (**Figure23**).

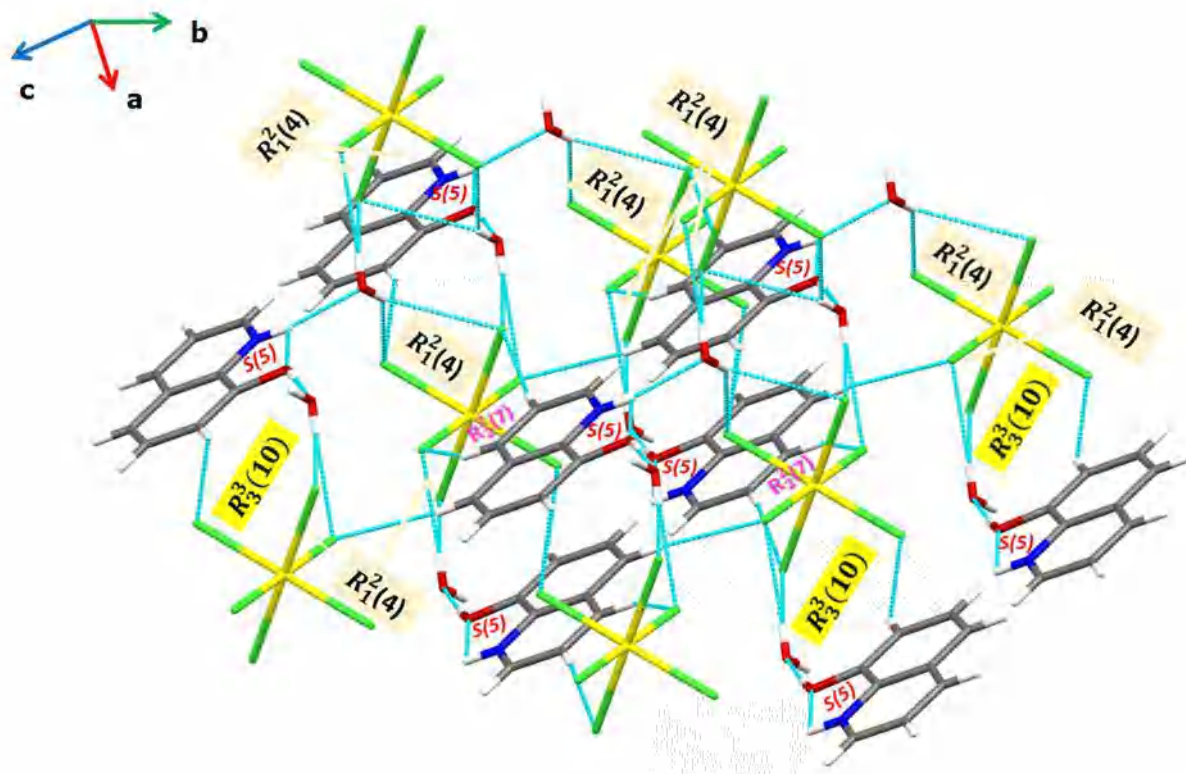


Figure 23 : Liaisons hydrogène présent entre les différentes partie de la structure

La figure24 présentent les interactions $\pi \dots \pi$ entre deux cation organique antiparallèle sont liée entre eux par des interactions $\pi \dots \pi$ de distances 3.49-3.78 Å et forment colonne selon l'axe a.

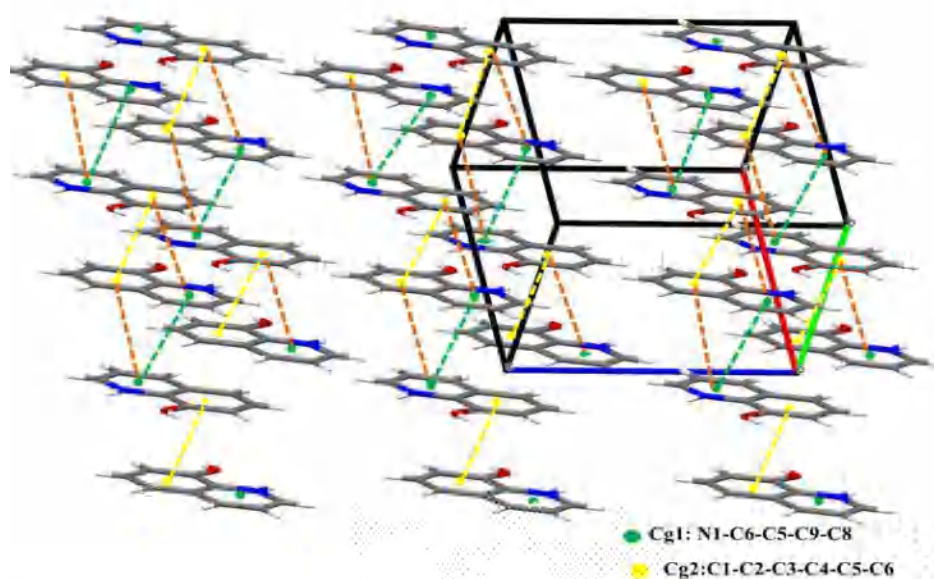


Figure 24 : Les interactions $\pi \dots \pi$

3.2.9 Conclusion :

Deux autres études complètes de deux nouveaux composés présentant l'anion $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ mais avec deux cations différents, $[\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{O}]^+$ pour le premier et $[\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}]^+$ pour le second ont fait l'objet de ce chapitre. Les deux composés cristallisent dans le groupe P-1 avec des paramètres comparables si l'on tient compte des deux cations et de la présence de la molécule d'eau dans le second complexe.

Les deux structures présentent le même empilement avec des couches anioniques et des couches cationiques qui se succèdent le long de l'axe c. Dans les deux cas, les couches anioniques sont à $c = \frac{1}{2}$ et les couches cationiques à $c = 0$. On peut remarquer la présence de couches d'eau entre les couches anioniques et cationiques dans la seconde structure. La présence de ces couches de molécules explique parfaitement une partie de la différence de volumes sur les deux structures.

La cohésion et la stabilité des structures sont assurées par des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène.

3.2.10 Références :

- [1] T. P. Selvam, C. R. James, P. V. Dniandev, and S. K. Valzita,” Research in Pharmacy, vol. 2, no. 4, pp. 01–09, (2012).
- [2] M. Asif, SOP Transactions on Organic Chemistry, vol. 1, no. 1, pp. 1–10, (2014).
- [3] S. Lahmidi, E. H. Anouar, M. El Hafi et al , JMol Struct, vol. 1177, pp. 131–142, (2019).
- [4] J. I. Segal and B. S. Brunnemann,” Pharmacotherapy, vol. 17, no. 3,pp. 415–423, (1997).
- [5] A. G. E. Amr, A. M. Mohamed, S. F. Mohamed, N. A. Abdel- Hafez, A. E.-F. G. Hammam, Bioorganic & Medicinal Chemistry,vol. 14, no. 16, pp. 5481–5488, (2006).
- [6] I. O. Zhuravel, S. M. Kovalenko, A. V. Ivachtchenko,K. V. Balakin, and V. Kazmirchuk, Bioorganic MedicinalChemistry Letters, vol. 15, no. 24, pp. 5483–5487, (2005).
- [7] H. G. Sogukomerogullari, T. T. Tok, F. Yilmazi, I. Berber, and M. Sonmez, Turkish Journal of Chemistry,vol. 39, pp. 497–509, (2015).
- [8] M. Hafeez and M. Riaz, Applied Petrochemical Research, vol. 6, no. 4, pp. 307–340, (2016).
- [9] A. Sobola, G. Watkins, and B. va, Journal of the Serbian Chemical Society, vol. 83, no. 7-8, pp. 809–819, (2018).
- [10] G .Smith, UD .Wermuth, J.M .White, Aust,J Chem 54,171, (2001).
- [11] G .Smith, UD .Wermuth, JM .White, Cryst Eng Comm 5, 58, (2003).
- [12] G .Smith, JM .White, Aust J Chem 54,97, (2001).
- [13] S.W .Jin, W.B .Zhang, D.Q .Wang, H.F .Gao, J.Z.Zhou, R.P. Chen, XL .Xu, J Chem Crystallogr 40,87, (2010).
- [14] S.W .Jin, D.Q .Wang, ZJ .Jin, L.Q .Wang Pol,J Chem 83,1937,(2009).
- [15] M. Daszkiewicz, Spectrochim. Acta, Part A: Molec. Biomol. Spectros 139 102-107. saa.2014.12.016, (2015).
- [16] F.H. Allen, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 58, 380-388,(2002).
- [17]T.Wang, J. S. Stevens, Th. Vetter, G. F. S. Whitehead, I. J. Vitorica-Yrezabal, H. Hao, and A. J. Cruz-Cabeza, Journal of Cryst. Growth, (2018).

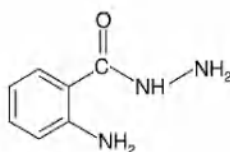
- [18] S. BelhajSalah, M.S.M. Abdelbaky, S. García-Granda, K. Essalah, C. Ben Nasr, M.L. Mrad, *J. Mol. Struct.* 1152, 276-286, (2018).
- [19] S. Karoui, H. Chouaib, S. Kamoun, *J. Mol. Struct.* 1134, 180-189, (2017).
- [20] M. Currie, J. Estager, P. Licence, Shuang Men, P. Nockemann, K.R. Seddon, M. Swadzba-Kwasny, C. Terrade, *Inorg. Chem.* 52, 1710-1721, (2013).
- [21] D.G. Billing, A. Lemmerer, M. Rademeyer, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 63, 101-104, (2007).
- [22] M.V. Megen, S. Prömpfer, G.J. Reiss, *Acta Crystallogr. E: Struct. Rep. Online* 69, 217-217, (2013).
- [23] J.L. Dutton, H.M. Tuononen, M.C. Jennings, P.J. Ragogna, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006).
- [24] H. Ishida, Y. Furukawa, S. Sato, S. Kashino, *J. Mol. Struct.* 524, 95-103, (2000)

3.3 Chapitre 3:

Synthèse, caractérisation et étude structurale du composé hybride (C₇H₁₁N₃O) 2Cl

3.3.1 Introduction :

À cause de leurs activités biologiques et leurs potentialités comme agents chélateurs polyvalents, la chimie de coordination des acides hydrazides et leurs dérivés a été le sujet de plusieurs investigations. La molécule organique de l'o-amino benzoylhydrazide est connue par son activité antimicrobienne, antifongique et antibactérienne [1]. Il a été rapporté que l'introduction d'un groupe -NH₂ libre à la fraction -CONHNH₂ autrement inactive augmente son activité anti tubercule. Les chélation avec l'ion métallique augmentent davantage cette propriété [2].



o-amino benzoylhydrazide

Les différentes activités de cette molécule nous ont incitées à la tester pour la complexer avec les sels d'étain. En effet, les matériaux hybrides font l'objet d'un développement croissant dans l'obtention de nouveaux matériaux avec un potentiel d'applications dans de nombreux domaines tels que l'électrique, le magnétisme et les propriétés optiques [3,6]. D'autres parts, les interactions importantes entre les phases organiques et inorganiques par des liaisons hydrogène donne une nouvelle relation entre la chimie et la biologie et crée ainsi d'énormes applications.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la structure cristalline d'un nouveau matériau hybride qui est le résultat de la synthèse du ligand de départ (o-amino benzoylhydrazide) avec le chlorure de l'étain. Le but de cette opération était l'obtention d'un complexe mixte de l'étain mais le composé obtenu n'a pas permis la fixation de l'étain.

3.3.2 Synthèse et caractérisation par spectroscopie infrarouge du composé $(C_7H_{11}N_3O) \cdot 2Cl$

3.3.2.1 Synthèse du composé :

Le composé a été obtenu par évaporation lente, à l'air libre, d'une solution aqueuse d'un mélange de O-amino benzoyle hydrazide ($C_7H_9O_1N_3$), de Chlorure d'étain II dihydraté dans un rapport molaire 1 : 1 et d'acide chlorhydrique/ $H_2O=10$ ml. La solution a été chauffée pendant deux heures à $70^\circ C$, sous agitation constante. Le précipité formé a été recristallisé dans le méthanol. Au bout d'une semaine, des cristaux incolores sous forme de plaquettes ont été obtenus.

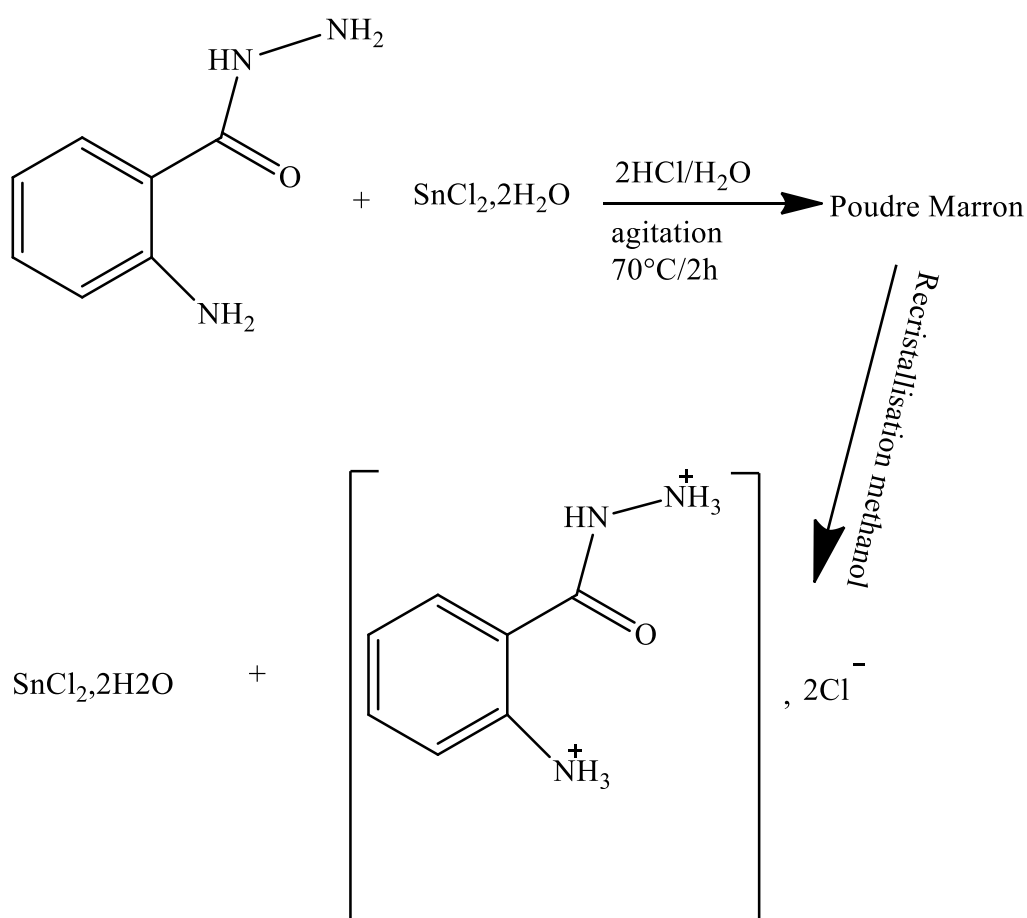


Schéma réactionnel simplifié de la synthèse du composé V

3.3.2.2 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier :

Possèdent deux complexes régions

La première région est $[3000-2200cm^{-1}]$ et la deuxième entre $[1650-400cm^{-1}]$, sont presque même bandes présente dans le spectre infra rouge du ligand avec une très simple

modification dû à les nouvelles interactions crée dans le matériau et changements qui produite au niveau de protonation de la fonction NH_2 .

Le spectre d'absorption du composé o-amino benzoylhydrazidum Di Chloride a été enregistré dans la gamme $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ avec un FTIR Bruker vertex 70.

Le spectromètre utilisant l'échantillon en poudre du composé cristallin de l'o-Amino benzoylhydrazidium di Chloride (Figure 1) ou il présent les différentes modes vibrationnels les plus représentatifs et caractéristiques de ce composé.

Les interactions des liaisons hydrogène sont capables d'affecter la fréquence ainsi que l'intensité de la largeur de ces vibrations de ces vibrations comme ces structures présentent des liaisons hydrogène de type $\text{N-H}\dots\text{O}$, les modes d'étirement N-H sont largement altères.

Dans le domaine de très large bande s'étendant entre 3000 et 2200 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des groupes C-H et N-H interconnectés.

Les bandes de vibration entre 1650cm^{-1} et 1200 cm^{-1} sont attribuées asymétrique et vibrations de valence de $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$ et $\nu(\text{C}=\text{O})$ et la présence du pic à 2200cm^{-1} correspond de $-\text{NH}_3^+$.

Les bandes dans la gamme $[1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}]$ peuvent être attribuées à la modes de flexion $\gamma(\text{Caryl-H})$ et $\gamma(\text{Caryl-Caryl})$.

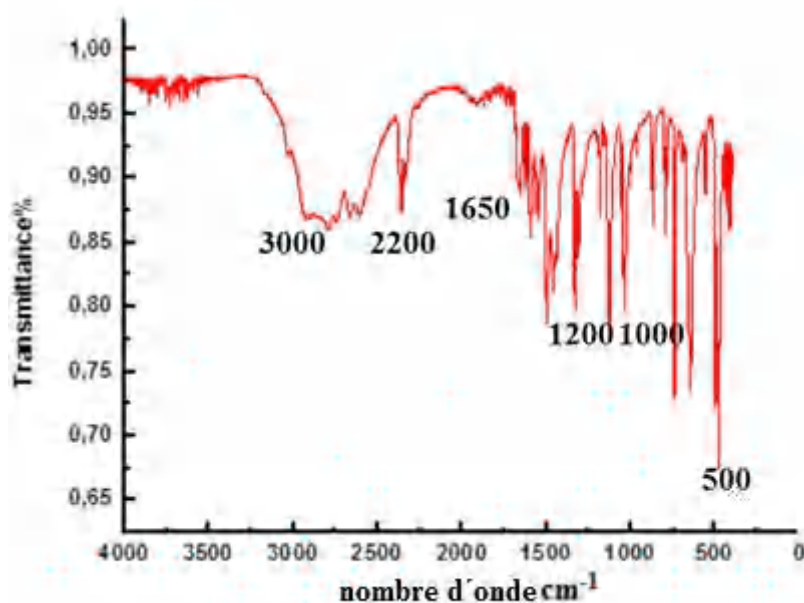


Figure1 : Spectre infrarouge de l'o-aminum benzoylhydrazidum dichloride

3.3.3 Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX) :

La (Figure 2) montre l'image (MEB) des cristaux du composé (V).

L'agrandissement à 100 μm de notre échantillon cristallin montre la présence de cristaux sous forme de plaquettes avec des faces bien définies.

La composition en un point défini par le curseur est rapportée dans le (Tableau 1). Les différents pics qui confirment la présence des éléments constituant notre composé (Figure 3).

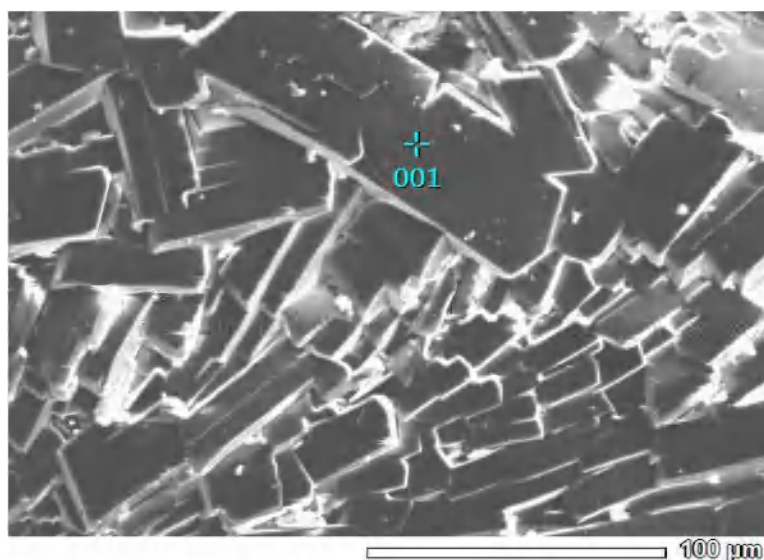


Figure 2 : Image de microscopie électronique à balayage du composé V

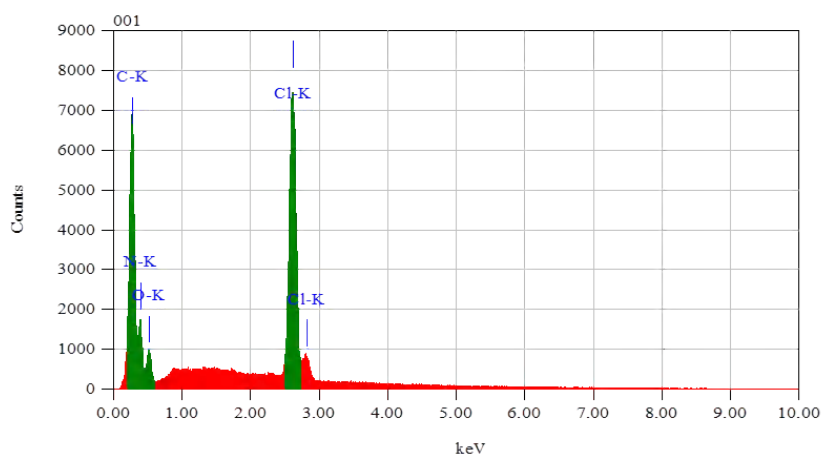


Figure 4 : Spectre EDS d'une surface d'un cristal du composé **o-Amino benzoylhydrazidum.**

Tableau 1:Analyse Quantitative du composé (V)

Méthode d'analyse quantitative sans standard ZAF					
Coefficient de fitting : 0.0584 ;C K* (Exclu)					
Elément	(keV)	Masse%	Sigma	Atome%	K
N K	0.392	50.59	0.35	61.17	63.6114
O K	0.525	26.97	0.31	28.55	10.7516
Cl K	2.621	21.11	0.08	10.09	24.5658
Sn L	3.442	1.33	0.08	0.19	1.0712

3.3.4 Etude Cristallographique :

Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement du composé V sont rassemblés dans le (Tableau2).

Tableau2 : Données cristallographiques et résultats de l'affinement du composé V

Composé	v
Formule	C ₇ H ₁₁ N ₃ O.2Cl
Mr (g/mol)	224.09
Temperature(K)	293
Longueur d'onde	0.71073
Système	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
a (Å)	4.817(5)
b (Å)	9.150(5)
c (Å)	12.033(5)
α (°)	109.161(5) °
β (°)	92.209(5) °
γ (°)	101.155(5) °
V (Å³)	488.5(6)
Z	2
D_c	1.523
Réflexions collectées	13876
Réflexions Indépendantes / Rint [F₀ ≥ 4σ(F₀)]	3954/0.022
Data/restraints/paramètres	5601/0/162
Réflexions collectées avec [I > 2σ(I)]	3158
R1 / wR2 [I > 2σ(I)]	0.033/0.095
G.O.F	1.05

$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min} (e \text{ \AA}^3)$	0.44/-0.23
$\theta_{\max}/\theta_{\min}(\text{°})$	34.2°/2.4°
h	-7 → 7
k	-14 → 14
l	-18 → 19

3.3.5 Structure moléculaire du composé (C₇H₁₁N₃O) 2Cl :

3.3.5.1 Description de la structure cristalline du composé (C₇H₁₁N₃O) 2Cl :

L'unité asymétrique du composé est formée par l'unité cationique protonnée deo-aminum benzoylhydrazidium et de deux ions libres Cl⁻. Tous les atomes sont en positions générales.

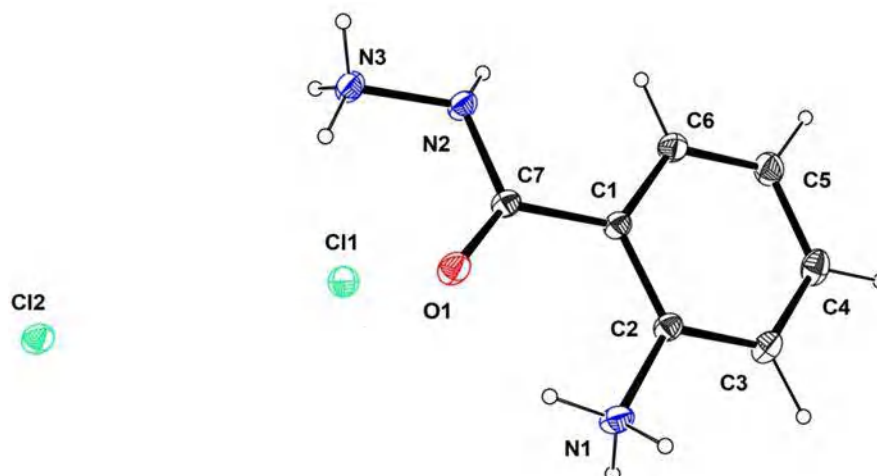


Figure 2 : Unité asymétrique du composé (C₇H₁₁N₃O) 2Cl

La maille élémentaire contient deux motifs de (C₇H₁₁N₃O)₂Cl. Les deux cations et les chlorures Cl⁻ sont symétriques par rapport au centre d'inversion de groupe d'espace P-1.

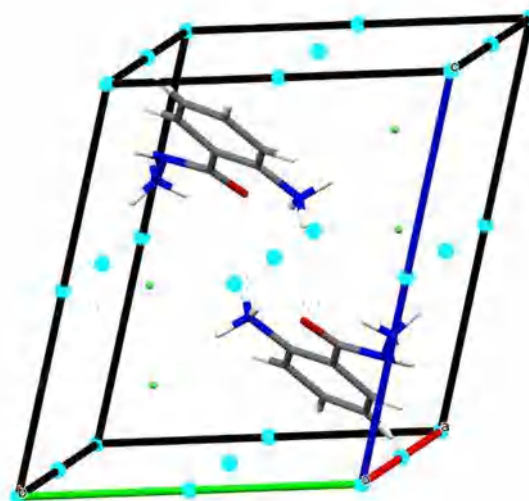


Figure 3: Contenu de la maille élémentaire du composé

3.3.6 Réseau de la structure cristalline:

La figure 4 montre les sites de protonation dans notre composé.

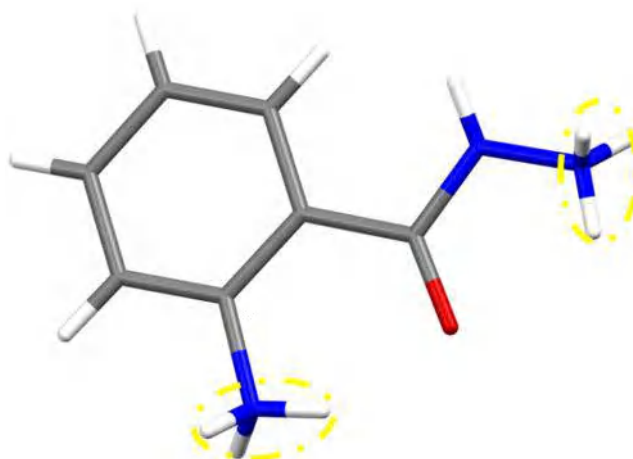


Figure 4 : Les sites de protonation de l'o-amino hydrazide.

La projection de la structure sur le plan (a,c) (Figure 5), nous permet de voir que les couches de cations et anions alternés constituent des doubles couches cations-anions à $c=0$ et $c=1$; les couches d'anions Cl^- viennent s'intercaler entre ces doubles couches mixtes anions-cations. Ces couches sont séparées par une couche d'ions chlorure à $c=1/2$.

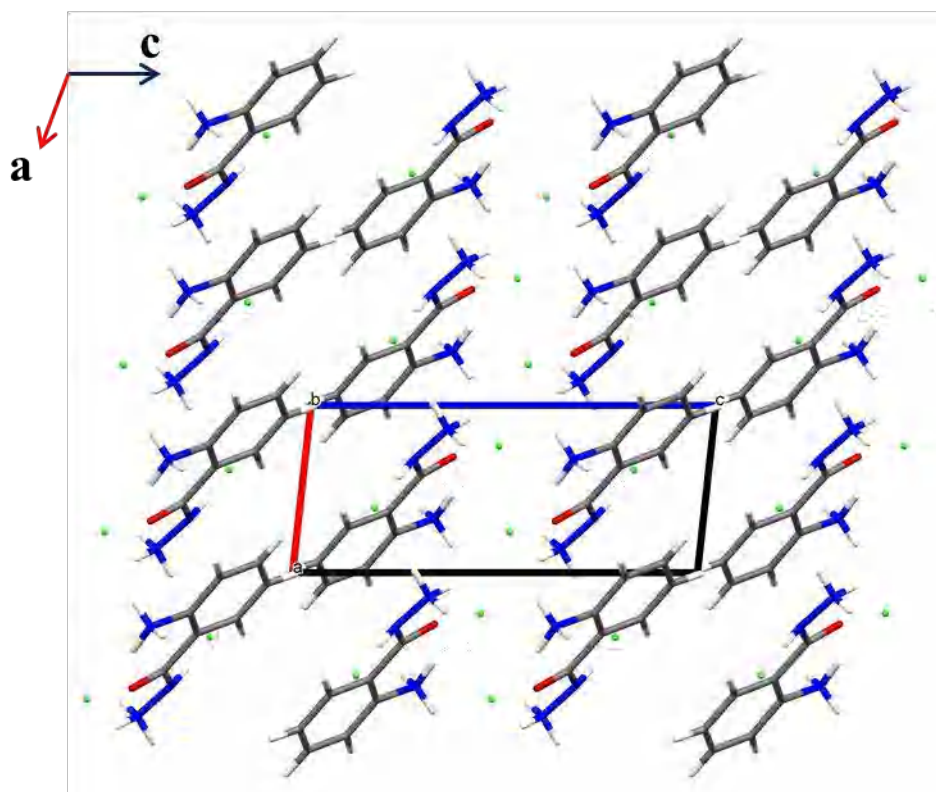


Figure 5 :Projection de la structure sur le plan (a,c)

La projection de la structure sur le plan (b, c) (Figure 6), montre que les cations $[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}]^+$ forment des files qui se développent parallèlement à l'axe a. ces files se trouvent à $(b = \frac{1}{4}, c = \frac{1}{4})$ et $(b = \frac{3}{4}, c = \frac{3}{4})$. Entre ces files de cations viennent s'insérer des files d'ions chlorure (Cl^-) à $(b = \frac{3}{4}, c = \frac{1}{4})$, $(b = \frac{3}{4}, c = \frac{1}{2})$ et $(b = \frac{1}{4}, c = \frac{1}{2})$, $(b = \frac{1}{4}, c = \frac{3}{4})$.

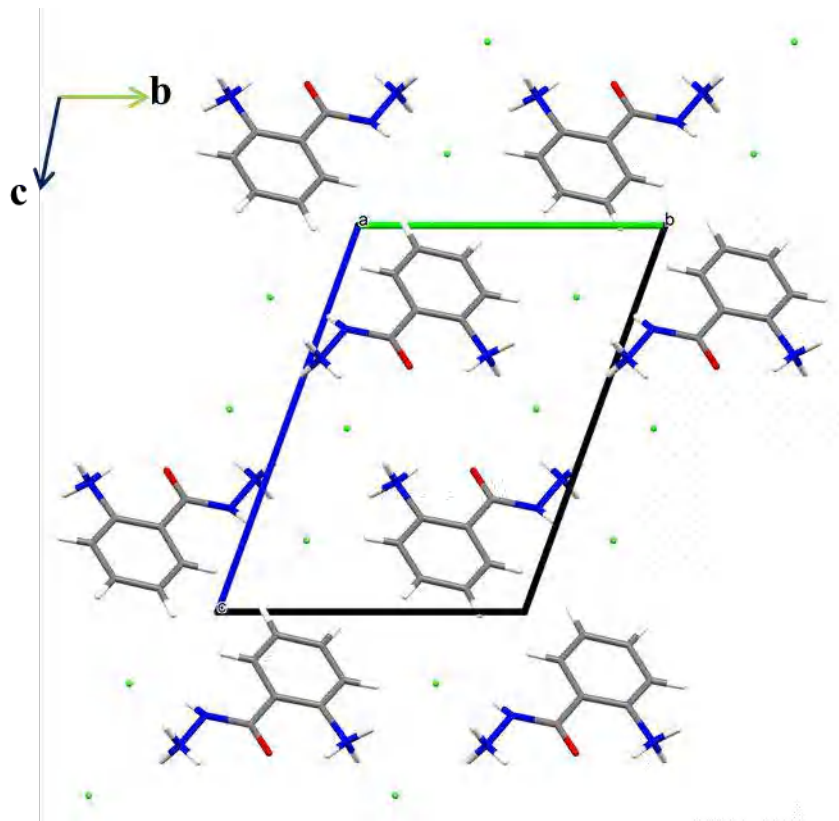


Figure 6 : Projection de la structure sur le plan (b, c)

La vue de la structure selon le plan (110) (Figure 7), nous permet de confirmer l'agencement des cations et des anions dans le réseau, la couche anionique sépare deux doubles couches anions-cations se trouvant à $c=0$.

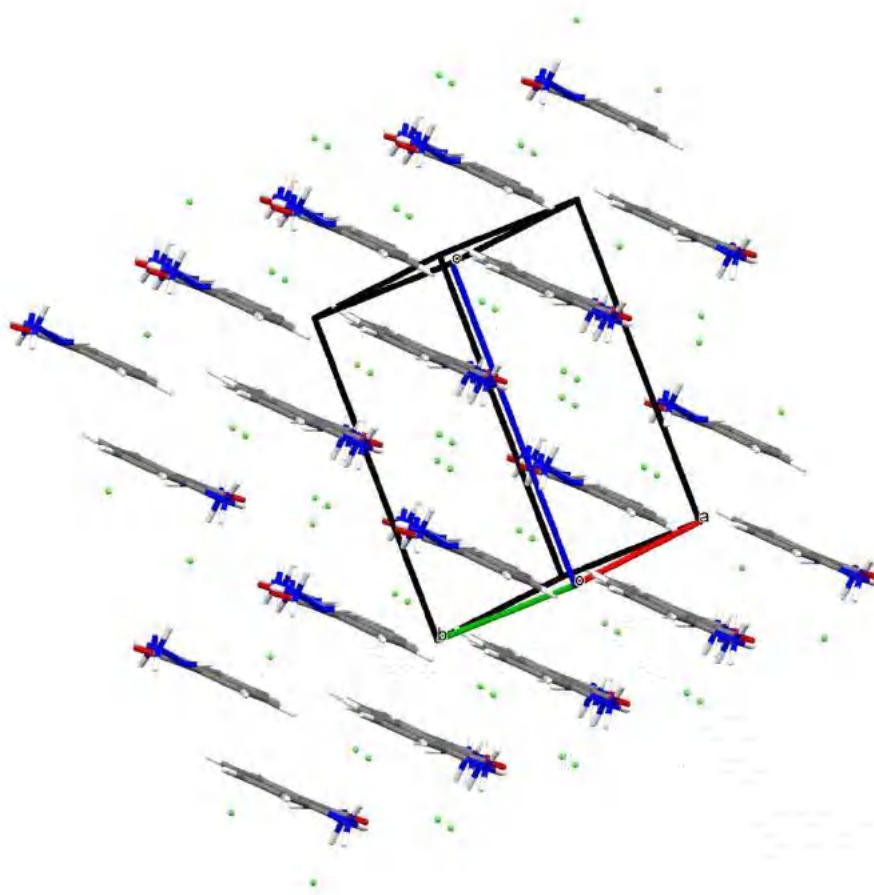


Figure7: Vue de la structure selon (110).

3.3.7 Cohésion de la structure cristalline:

Les projections de la structure sur les plans (a,c), (b,c) et (110) montre que il n'y a pas de liaisons entre la partie cationique $[C_7 H_{11} O N_3]^{+2}$ et la partie anionique Cl^- . Ceci nous amène à penser que cette cohésion sera assurée par des liaisons faibles de type liaisons hydrogène.

Tableau3 : Les liaisons hydrogène présent dans la structure

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N3—H3A...Cl1 ⁱ	0.836 (18)	2.400 (18)	3.1664 (16)	152.7 (16)
N2—H2...Cl2 ⁱ	0.843 (16)	2.271 (17)	3.0867 (18)	162.7 (15)
N3—H3B...Cl1 ⁱⁱ	0.847 (19)	2.391 (19)	3.1286 (18)	145.9 (16)
N3—H3C...Cl2 ⁱⁱⁱ	0.879 (18)	2.224 (18)	3.103 (2)	178.0 (15)
N1—H1A...Cl2 ^{iv}	0.89 (2)	2.33 (2)	3.1897 (16)	160.9 (16)
N1—H1C...O1	0.90 (2)	1.89 (2)	2.6662 (19)	144.2 (17)
N1—H1B...Cl1 ^v	0.86	2.27	3.1127(16)	168
N3—H3B...O1	0.85	2.20	2.6287	111

Les code de symétrie :(i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x, -y, -z+1$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$, (v) $2-x, 1-y, 1-z$

Tableau 4 : Les interactions C-H... π

Interaction	Distance (Å)
C7-O1 ...Cg1 ⁱ	3.3161

Le code de symétrie :-1+x, y, 1-z

Par les atomes d'azote de la structure relie les chaînes des molécules suivant l'axe a, en établissant des liaisons hydrogène intermoléculaires (Figure 8)de type N1—H1B...Cl1, N3—H3A...Cl1,N3—H3C...Cl2 et N1—H1A...Cl2 et forment par combinaison des cycles de motifs : $R_2^2(8)$ (Figures 8 a).

L'enchainement de la structure selon l'axe b est bâtie sur les liaisons hydrogène de Type

N-H...Cl forment une succession des cycles de motifs $R_6^3(22)$ et parallèlement au plan (110) $R_4^2(18)$ (Figures 8 a).

Des liaisons hydrogène intramoléculaires relie l'azote du groupementNH₃ avec l'atome d'oxygène du groupement C=O formant des cycles S(5) et S(6) (Figure 8 b).

Une autre interaction C-O.... π complète la cohésion du cristal (Figure 9).

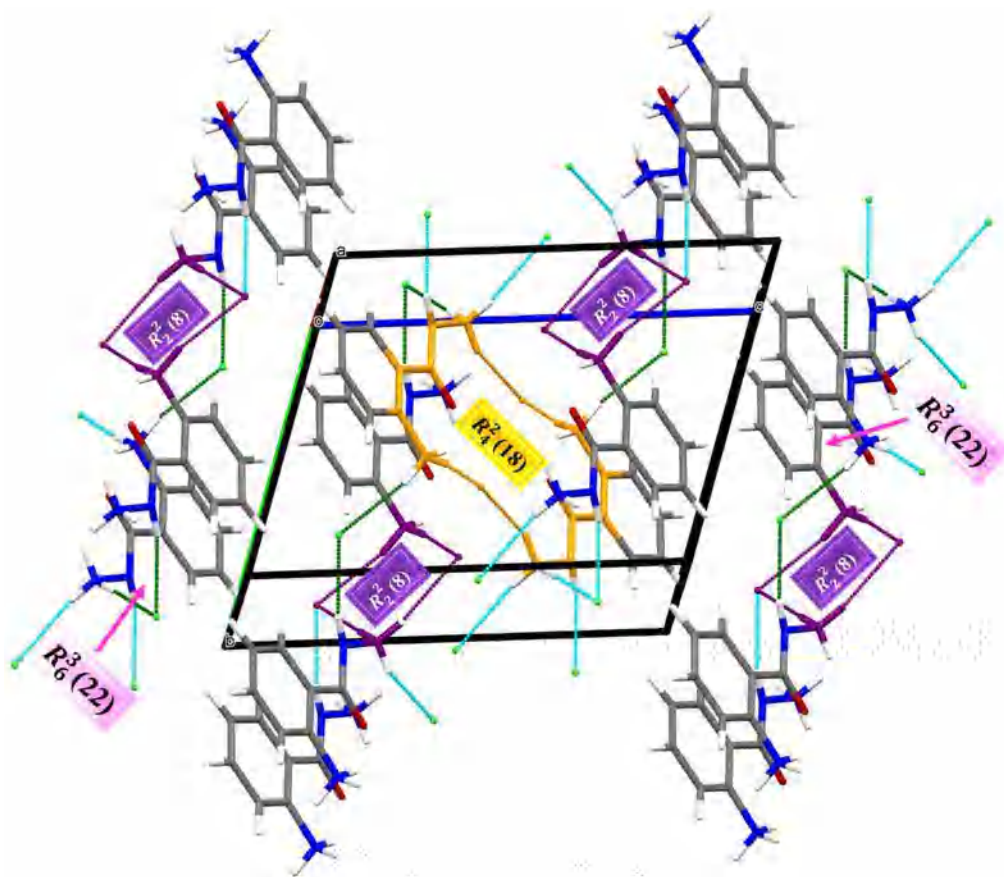


Figure 8: Motifs de liaisons hydrogène.

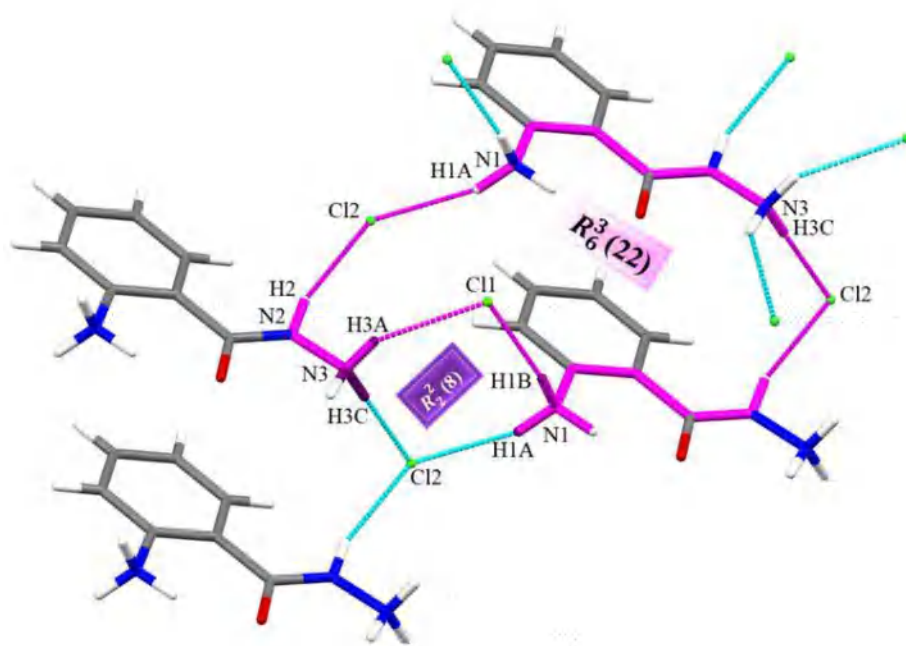


Figure 8 a : Motifs de liaisons $R_6^3(22)$ et $R_2^2(8)$

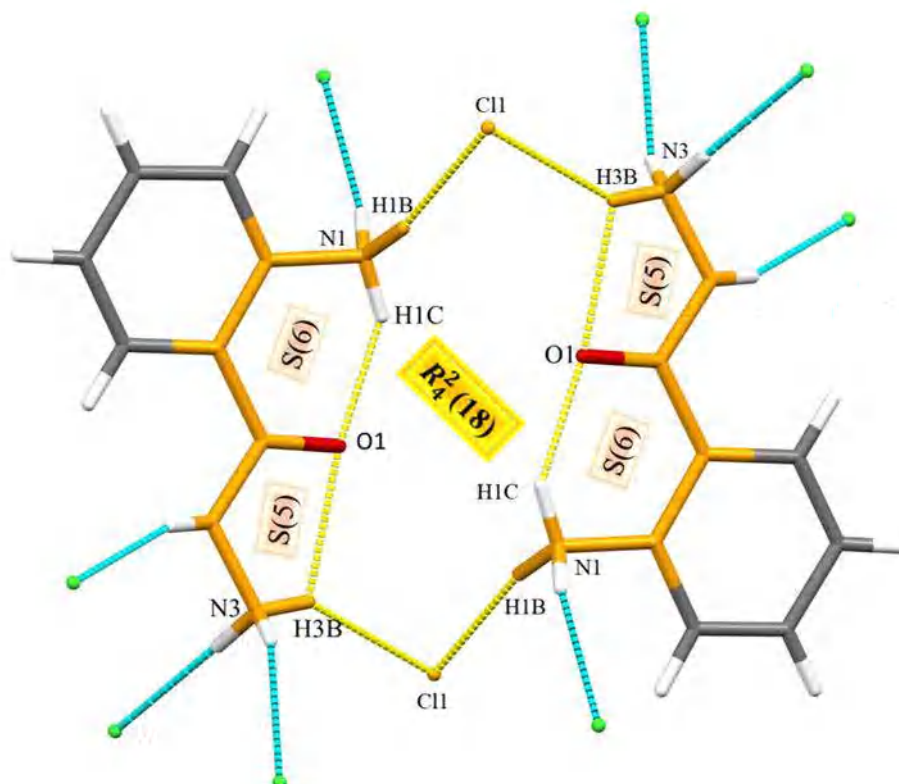


Figure 8b : Motifs de liaison $R_4^2(18)$ et motif de liaison intramoléculaire S(5) et S(6).

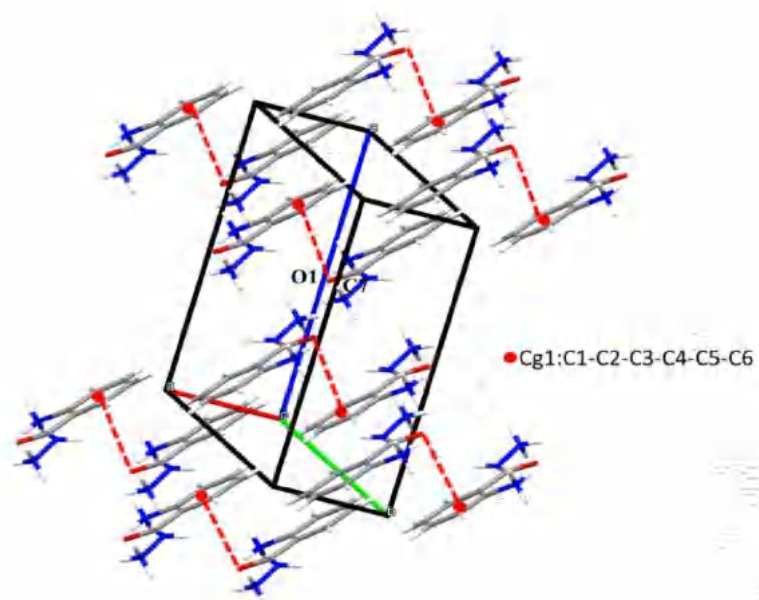


Figure 9: Interaction C7-O... π

3.3.8 Conclusion :

Le composé étudié dans ce chapitre a été obtenu dans la série des deux chapitres précédents, en mélangeant le chlorure d'étain di hydraté à un ligand organique. Le ligand dans ce cas précis est le (C₇H₉N₃O). La synthèse est la même que pour les quatre structures précédentes. Malheureusement l'étain ne s'est pas fixé dans ce cas et on a obtenu le composé (C₇H₁₁N₃O) 2Cl qui cristallise dans le groupe P-1. Le composé isolé n'est autre que le ligand de départ qui a été protonné et a cristallisé avec deux atomes de chlore libres.

Les cations [C₇H₁₁N₃O]⁺ forment des files qui se développent parallèlement à l'axe a. ces files se trouvent à (b = ¼, c = ¼) et (b = ¾, c = ¾). Entre ces files de cations viennent s'insérer des files d'ions chlorure (Cl⁻) à (b = ¾, c = ¼), (b = ¾, c = ½) et (b = ¼, c = ½), (b = ¼, c = ¾).

La cohésion et la stabilité de structure sont assurées par des liaisons hydrogène N-H...Cl, N-H...OetC-O...π.

3.3.9 Références:

- [1] M.G.A. Wahed, S.A. Wanees, M. Elgand, S.A.E. Haleem, *Journal, Serb, Chem. Soc.*, (69-255) (2004)
- [2] A. Maiti and S. Ghosh, *J. Inorg. Biochem.*, (36-131) (1989)
- [3] C. Aruta, F. Licci, A. Zappettini, F. Bolzoni, F. Rastelli, P. Ferro, & T. Besagni, *Appl. Phys. A*, 81, 963–968 (2005).
- [4] L. Knutson, & J. D. Martin, *Inorg. Chem.* 44, 4699–4705 (2005)
- [5] D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, & L. L. Kosbar, *Chem. Mater.* 13, 3728–3740 (2001).
- [6] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, & C. D. Dimitrakopoulos, *Science*, 286, 945–947 (1999).

Partie II.2 :

Synthèse et études structurale de nouveaux matériaux hybride de formule générale $[\text{SnC}_2\text{O}_4\text{X}_n]^{-2n} [\text{RH}]^+$ (X :Cl;F).

3.4 Chapitre 1:

Synthèse, caractérisation et étude structurale de deux composés hybrides de $2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ et $3(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})\text{SnF}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

3.4.1 Introduction:

Les composés possédant des structures de réseaux étendues (MOFs) continuent d'être intéressants pour leurs nombreuses applications dans la catalyse, de sorption de séparation [1]. Les composés hybrides inorganique-organiques [2] suscite un intérêt considérable, ce sont des composés à base de dicarboxylates qui présentent des propriétés combinant la porosité inhérente avec la fonctionnalité des liens organiques. Ainsi des sorptions des gaz, la luminescence et le comportement catalytique ont été observés dans des nombreux carboxylates [3]. Parmi ceux-ci, les oxalates sont une classe spéciale de di carboxylates.

Les composés à base d'oxalate avec les éléments de transition, ont été largement étudiés pour leurs propriétés magnétiques intéressantes [4,5], des oxalates des mélanges de métaux présentent des propriétés magnétiques qui variant du simple paramagnétique au ferromagnétique ou antiferromagnétique [6]. De plus, il a été établi que les oxalates sont de bons précurseurs pour la préparation d'oxydes métalliques [7]. Récemment, il a été montré que les composés d'oxalate avec une matrice aminée donnent des structures intéressantes dans des approches différentes [8].

L'un des développements importants dans le domaine des solides avec des structures ouvertes est l'utilisation des liaisons hydrogène, formées entre l'amine organique et l'acide participant, comme matériaux de départ.

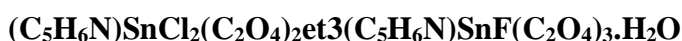
Cette approche donne en effet naissance à des structures Open Framework plus facilement à des températures inférieures à celles habituellement employées [9,10]. Il a été démontré que l'utilisation d'oxalates d'amine avec un ion métallique approprié peut donner lieu à des structures intéressantes [8,11].

Les complexes organostanniques (IV) sont particulièrement étudiés pour leurs applications catalytiques ainsi que par leur potentiel propriétés biocides [12], ainsi, de nombreuses études ont été menées afin de déterminer les propriétés biologiques contre les bactéries, champignons ou lignées cellulaires cancéreuses [13].

Dans ce contexte, et dans le cadre de nos investigations sur des matériaux à base d'étain (IV) [14], nous avons isolés des phases provenant de la réaction de ligands organiques aminés biologiquement actifs et de chlorures ou fluorures d'étain en présence d'acide oxalique.

A ce jour, les structures, de plusieurs oxalates organostanniques, déterminées par diffraction des rayons x montrent les configurations cis et trans de l'anion oxalate vis-à-vis de l'étain.

3.4.2 Synthèse, caractérisation par spectroscopie infrarouge des deux composés 2



3.4.2.1 Synthèse des deux composés :

On dissout 1 mmol de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1 mmol du ligand C_5NH_5 et 2 mmol d'acide oxalique dihydraté, chacun dans 10 ml d'Ethanol. On mélange ensuite les trois solutions et on laisse sous agitation pendant une nuit à température ambiante.

Le même mode opératoire est répété pour le deuxième composé, à la différence que le chlorure d'étain est remplacé par du SnF_2 qui est dissout dans 10 ml d'eau distillée. Après quelque jour, on obtient des cristaux transparents de bonne qualité.

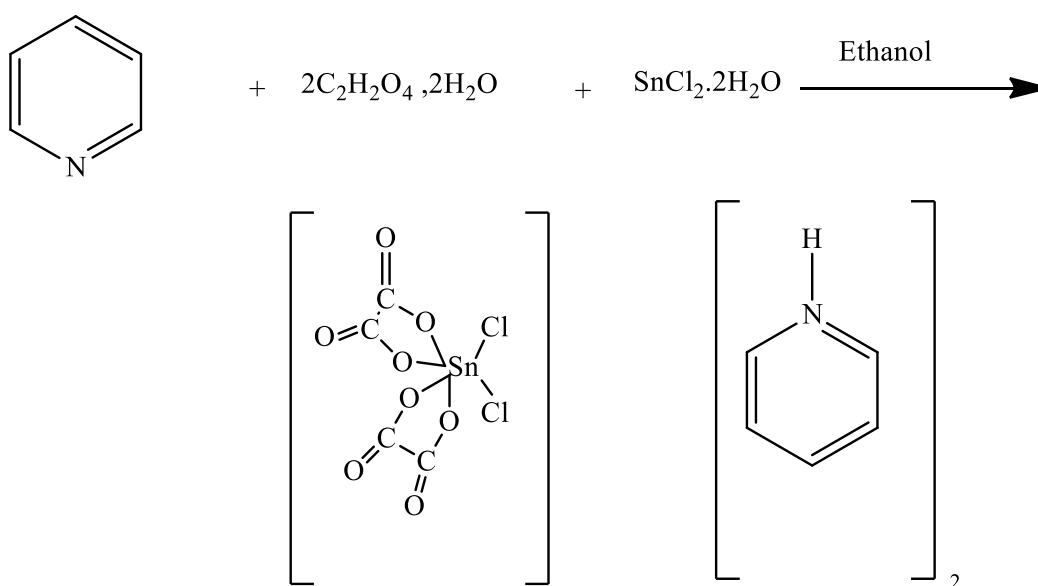


Schéma réactionnel simplifié du composé VI

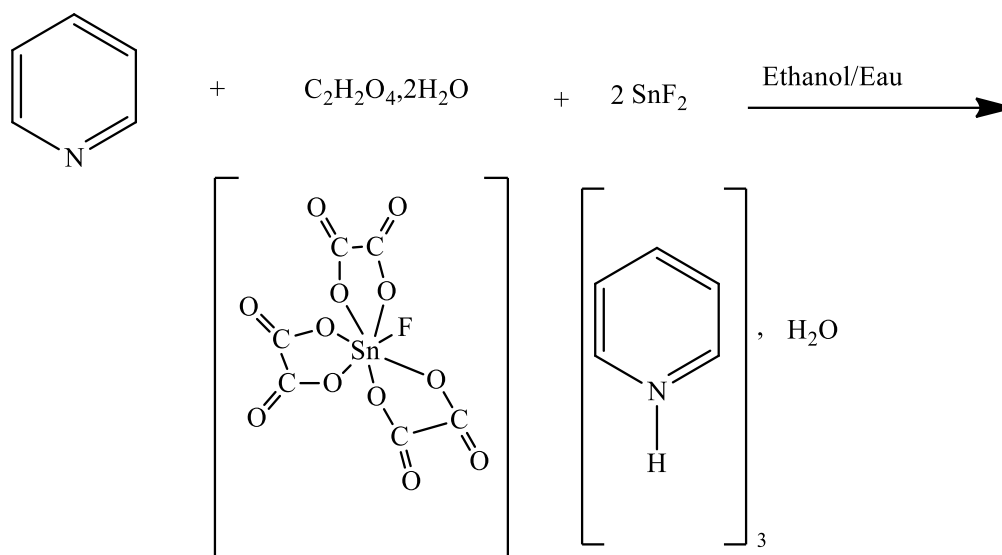


Schéma réactionnel simplifié du composé VII

3.4.2.2 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier :

L'étude IR pour les deux composés (le bis pyridinium cis dichloro bis oxalato stannate IV pour le composé (VI) et le tris pyridiniumfluoro tris oxalato stannate IV monohydraté pour le composé (VII)) a été réalisée sur un spectromètre « FTIR Bruker vertex 70 » dans la gamme 4000-400 cm^{-1} (Figures 1,2).

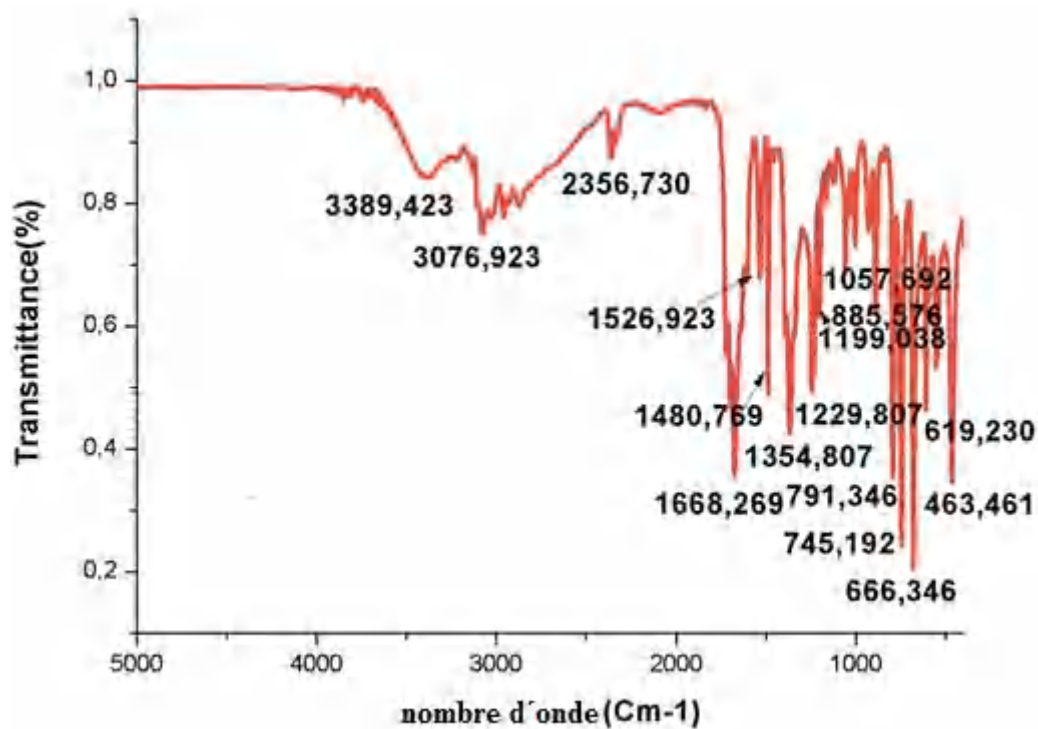


Figure 1: Spectre infrarouge de bis pyridinium cis dichloro bis oxalato stannate(IV)

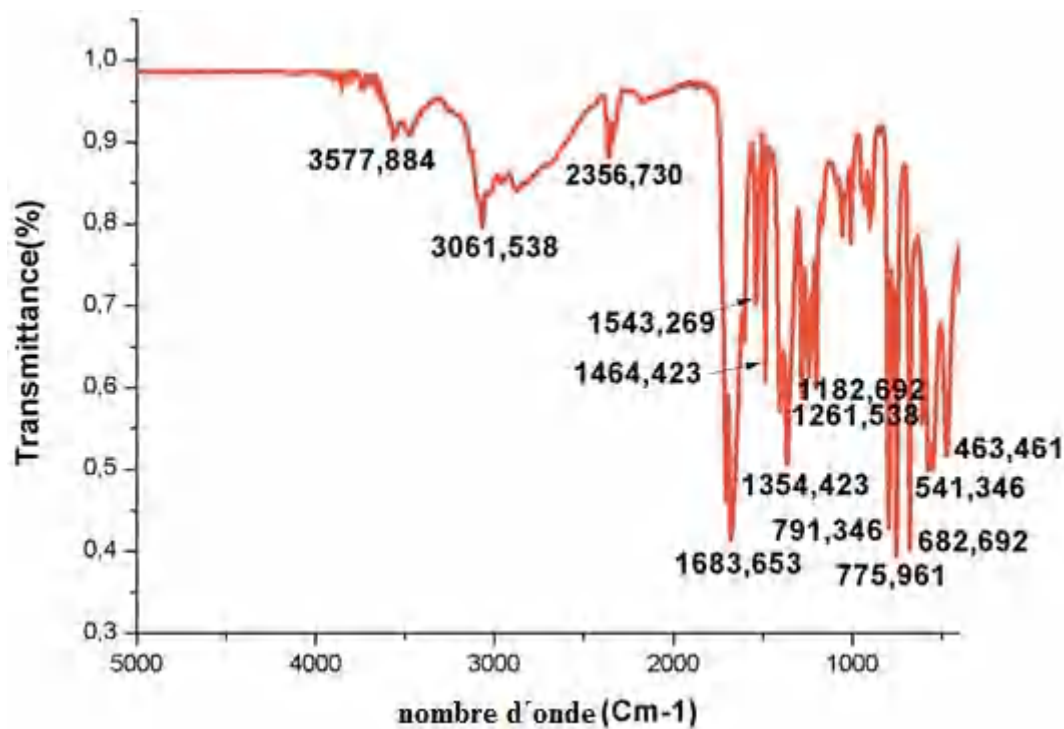


Figure 2: Spectre infrarouge de tris (pyridinium) tris (oxalato) stannate(IV) monohydrate

Le Tableau 1 montre les différentes bandes de vibrations pour nos deux composés. Les déplacements des pics par rapport aux valeurs normales sont probablement dus au fait que les interactions des liaisons hydrogène sont capables d'affecter la fréquence ainsi que l'intensité de la largeur des vibrations dans la mesure où ces structures présentent des liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O et par conséquent les modes d'étirement N-H sont largement altérés.

Tableau1 : Bandes de vibrations dans les composés VI et VII

ν (cm ⁻¹)	Bandes de vibrations
ν (C-H) _{élongation}	2356-2300
ν (C-H) _{flexion}	1199-1229
ν (C=C,C-N,C=N) _{valence}	1668-1464
ν (C-C, C-N) _{élongation}	1222,408-788,775
ν (C-C, C-N) _{déformation}	788,775-530
ν (C=N-C), C-C=N),(C=C-C)	1199-541
ν (N-H ⁺)	[1577-3076]
ν (COO ⁻) _{élongationsym}	1683-1640
ν (COO ⁻) _{élongationasym}	1222,40-1200
ν (Sn-O);(Sn-Cl); ν (Sn-F)	[600;463]

3.4.3 Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX) :

Les **Figures 3** et **5** montrent les images MEB de cristaux des composés VI et VII. L'agrandissement à 100 μm (pour le composé VI) et 10 μm (pour le composé VII) montre la présence de cristaux irréguliers.

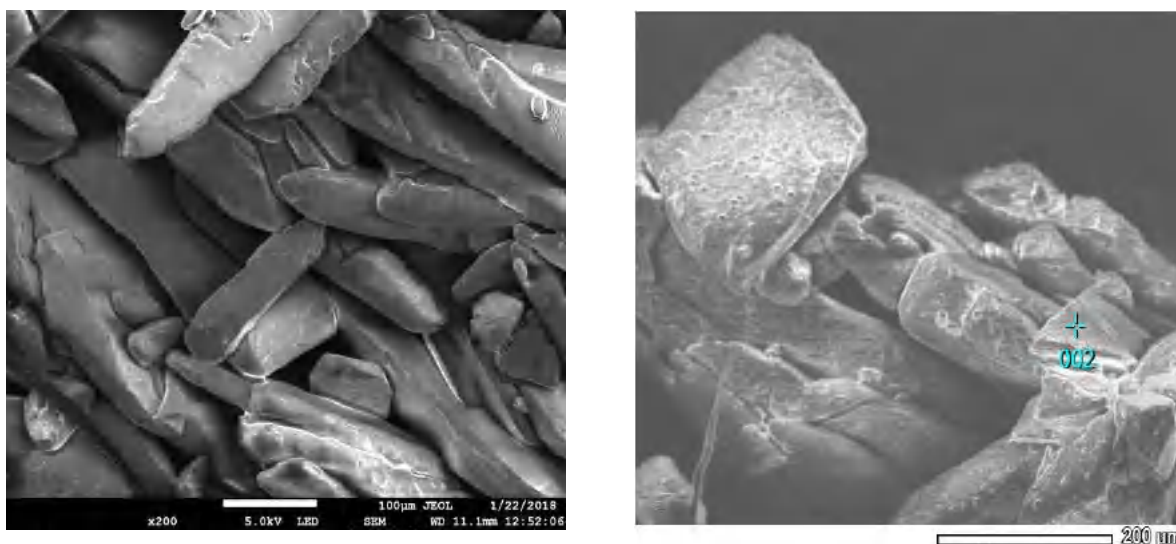


Figure 3: Image de microscopie électronique à balayage du composé VI

Les compositions pour chacun des composés, en un point défini par le curseur, sont rapportées dans les (Tableaux 2 et 3). Les différents pics qui confirment la présence des éléments constituant nos composés sont visibles sur les spectres (Figures 4 et 6).

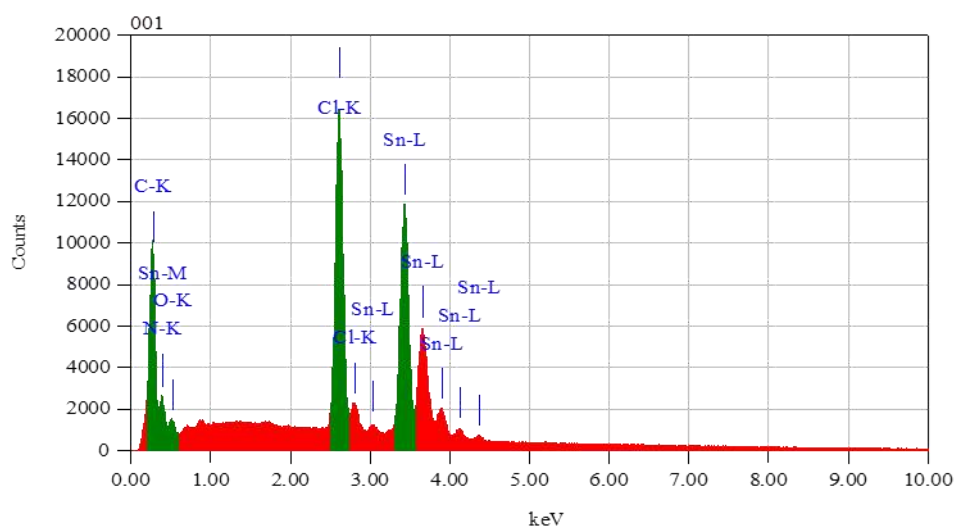
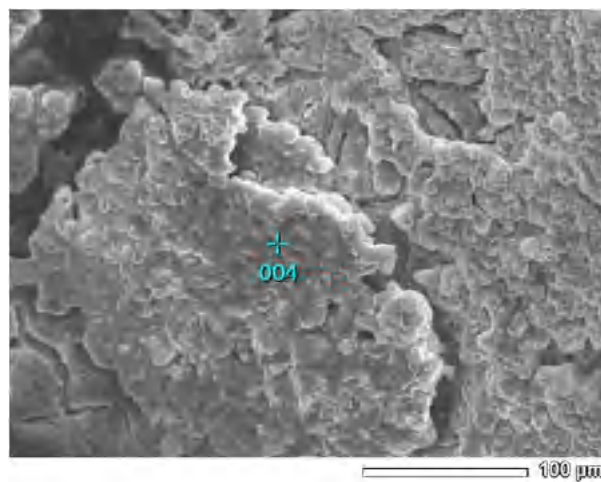
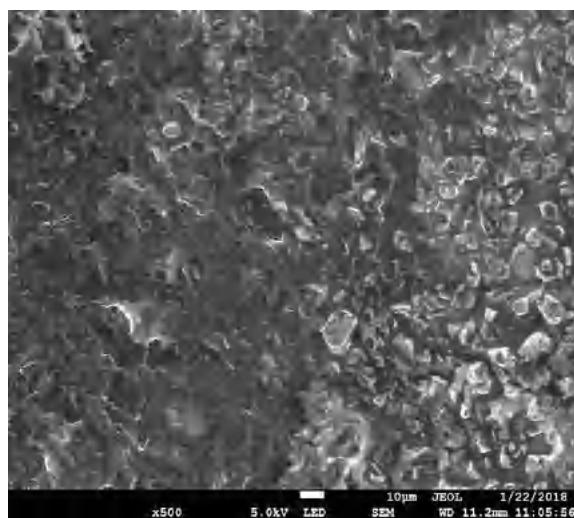


Figure 4 : Spectre EDS pour le composé VI

Tableau 2 : Analyse élémentaire du composé VI

Coefficient de fitting : 0.0730 ; C K* (Exclu)					
Elément	(keV)	Masse%	Sigma	Atome%	K
N K	0.392	16.36	0.12	46.29	28.7944
O K	0.525	7.72	0.13	19.13	3.0532
Cl K	2.621	11.77	0.04	13.16	13.4815
Sn L	3.442	64.16	0.22	21.43	54.6709

**Figure 5** : Image de microscopie électronique à balayage du composé VII

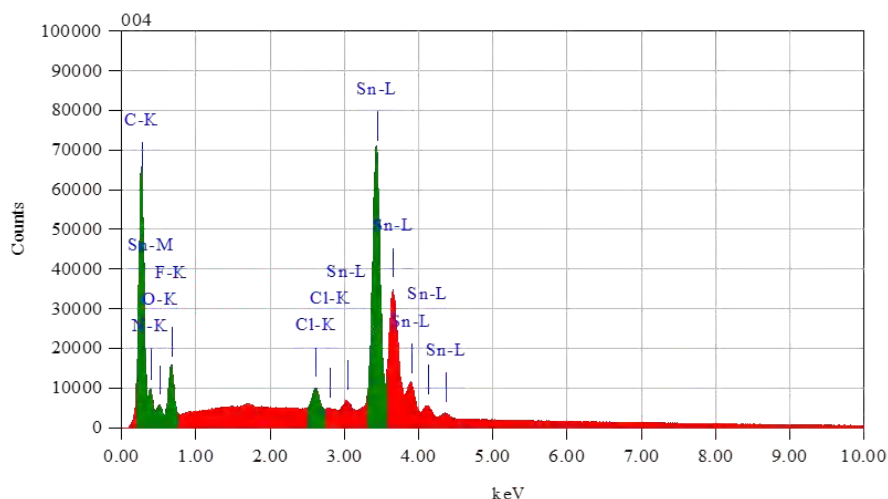


Figure 6 : Spectre EDS pour le composé VII

Tableau 3 : Analyse élémentaire du composé VII

Coefficient de fitting : 0.0595 ; C K* (Exclu)					
Élément	(keV)	Masse%	Sigma	Atome%	K
N K	0.392	8.99	0.03	27.60	23.1658
O K	0.525	5.28	0.04	14.20	2.3703
F K	0.677	13.92	0.06	31.50	11.3192
Cl L	2.621	0.80	0.01	0.97	0.9086
Sn L*	3.442	71.01	0.10	25.73	62.2362

3.4.4 Enregistrement des intensités et étude Cristallographique:

Un bon monocristal a été sélectionné sous un microscope optique puis monté sur une tête goniométrique qui sera placée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Bruker APEXII équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD.

On utilise la radiation monochromatique $K\alpha$ de Molybdène ($MoK\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$).

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats des affinements sont consignées dans le (Tableau 4).

3.4.4.1 Résolution de la structure :

Les deux structures ont été résolues dans les groupes d'espace $P2_1$ pour le composé VI et $P2_1/n$ pour le composé VII. Les paramètres des mailles cristallines, les données cristallographiques et les résultats des affinements sont consignés dans le (Tableau 4)

Les solutions des structures ont été trouvées par le programme Sir92 puis affinées par à l'aide du programme SHLEXL97. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ont été placés par calculs géométriques, les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et les fonctions amine ont été localisés sur les cartes des différences de fourrier.

Tableau 4 : Données cristallographiques et résultats de l'affinement des composés VI et VII

Composés	VI	VII
Formule	(C ₂ O ₄) ₂ Cl ₂ Sn ₂ (C ₅ H ₆ N)	(C ₂ O ₄) ₃ FSn ₃ (C ₅ H ₆ N) .H ₂ O
Mr (g/mol)	525.85	660.09
Temperature(K)	293	293
Longueur d'onde	0.71073	0.71073
Système	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁	P2 ₁ /n
a (Å)	6.5487 (2)	10.7133 (8)
b (Å)	15.5312 (4)	13.6806 (10)
c (Å)	9.2016 (2)	17.4109 (13)
α(°)	90	90
β(°)	92.950 (1)	99.099 (4)
γ(°)	90	90
V (Å³)	934.65 (3)	2519.7 (3)
Z	2	4
Dc	1.868	1.740
Réflexions collectées	9869	23754
Réflexions Indépendantes / R_{int} [F₀ ≥ 4σ(F₀)]	3811/0.016	5119/0.029
Data/restraints/paramètres	7414/ 2/252	9075/0/352
Réflexions avec [I > 2σ(I)]	3666	4195
R1 / wR2 [I > 2σ(I)]	0.017/0.038	0.029/0.096
G.O.F	1.04	1.11
Δρmax / Δρmin (e Å³)	0.36/-0.21	0.65 /-0.52
θ_{max}/θ_{min}(°)	40.8/2.2	26.4/2.1°
h	-8 → 8	-11 → 13
k	-16 → 19	-17 → 16
l	-11 → 11	-21 → 20

3.4.5 Structure moléculaire du composé(VI) $\text{Sn Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})$:

L'unité asymétrique du composé bis pyridinium cis dichloro bis oxalato stannate(IV) est formée de deux cations protonnés $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+$ et d'un octaèdre $[\text{SnCl}_2\text{C}_4\text{O}_8]^{2-}$ (Figure 7). Tous les atomes sont en positions générales.

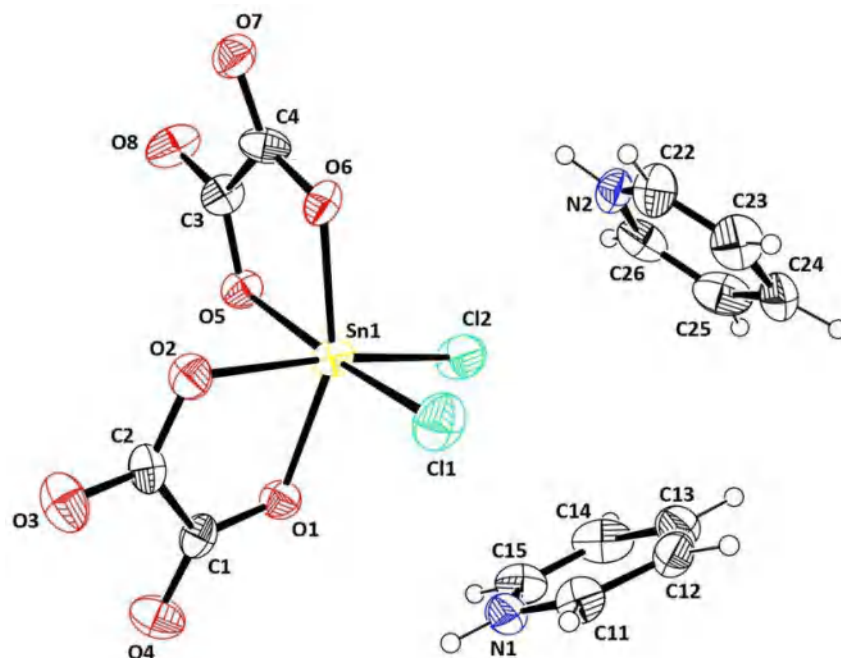


Figure 7 : Unité asymétrique du composé $\text{Sn Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})$

La maille élémentaire du composé contient deux unités asymétriques (Figure 8). Ces entités sont symétriques les unes par rapport aux autres par l'élément de symétrie qu'est l'axe hélicoïdal 2_1 .

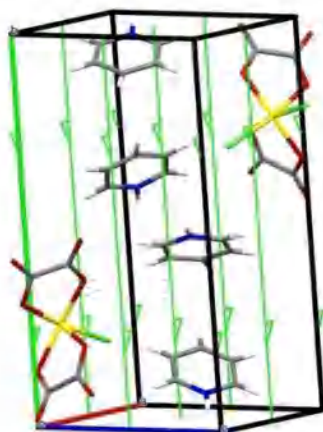


Figure 8 : Maille élémentaire du composé (VI) avec les éléments de symétrie.

3.4.6 Réseau de la structure cristalline :

La projection de la structure du composé VI sur les plans (a, b) et (b, c) (Figures 9 et 10), nous permet de décrire la structure de ce composé comme étant une succession de couches anioniques (octaèdres $[\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$) et de couches cationiques $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+$ parallèlement à l'axe b. Ces couches sont situées à :

- Couches anioniques à $a = 0$
- Couches cationiques à $a = \frac{1}{2}$

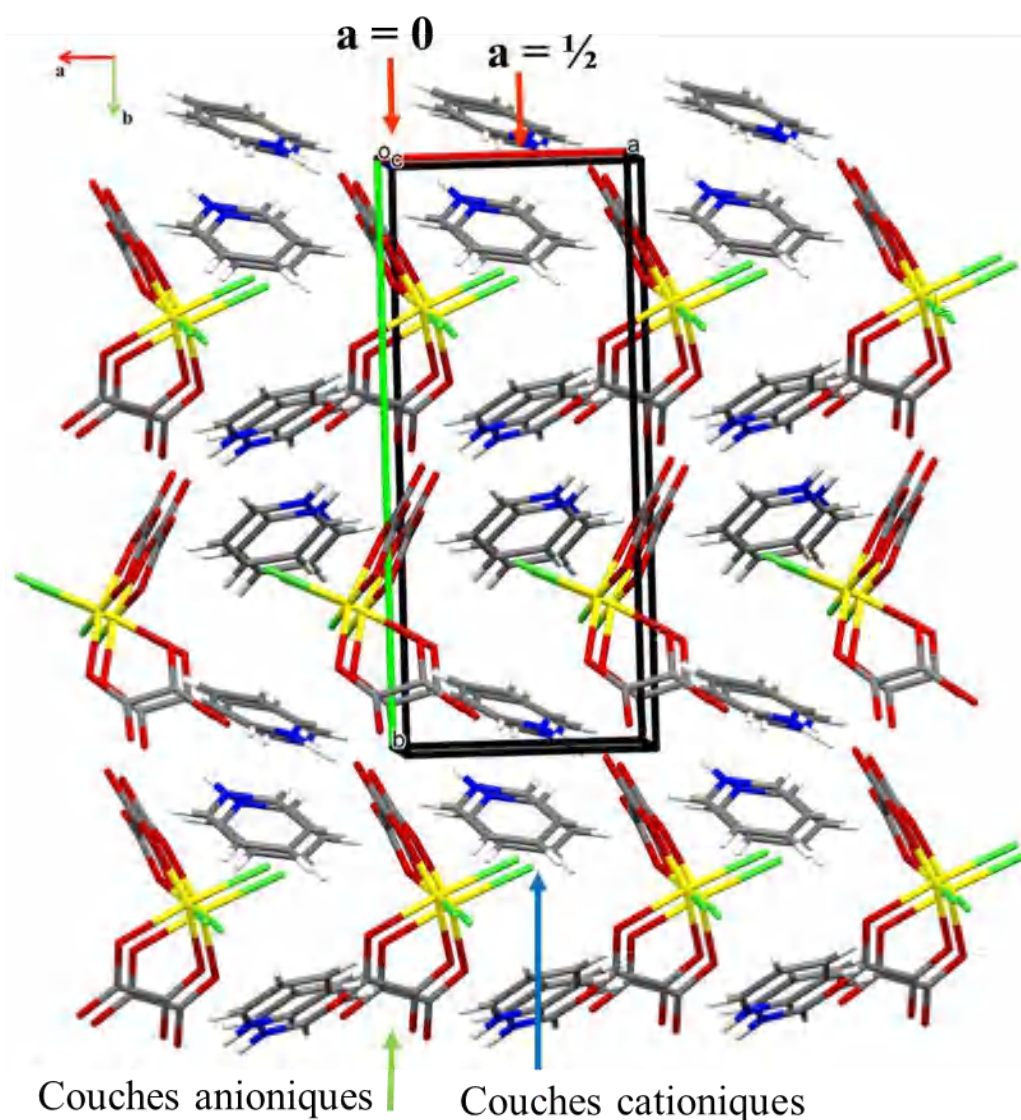


Figure 9 : Vue en légère perspective de la projection de la structure sur le plan (a, b)

L'alternance de ces différentes couches inorganiques (anioniques) et organiques(cationiques) vont former des doubles couches cations/anions parallèlement au plan (b,c) (Figure 9).

La figure 10 montre la projection d'une portion du réseau cristallin d'une double couche anions/cations sur le plan (b, c), pour : $a = [0, 1]$ et $a = [0, \frac{1}{2}]$. On distingue l'apparition de files d'anions et de files de cations qui se développent en zigzag le long de l'axe b, à $c = 0$ (anions) et $c = \frac{1}{2}$ (cations).

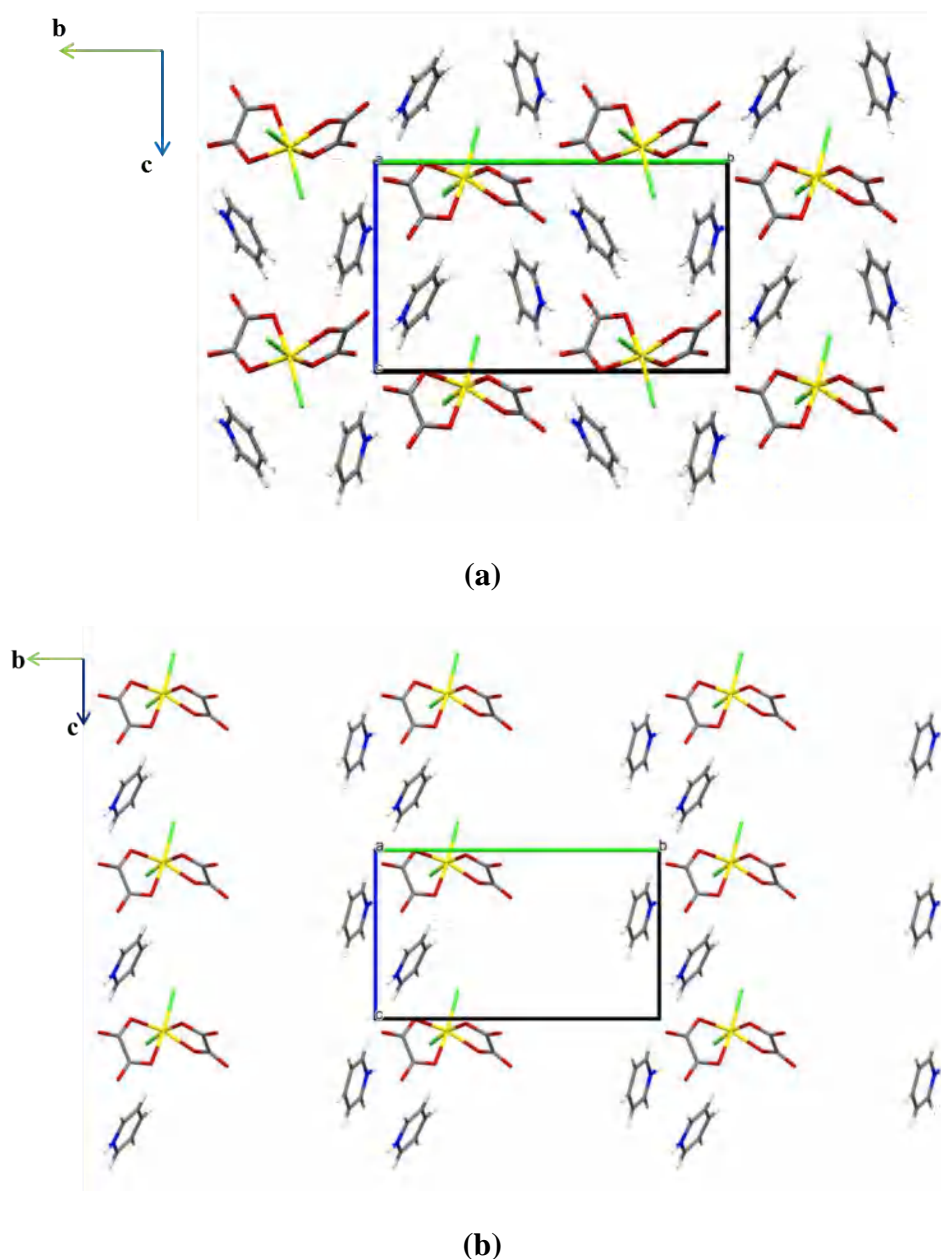


Figure 10:Projection de la structure sur le plan (b, c) :

(a) : Portion du réseau pour $a = [0, 1]$.

(b) : Portion du réseau pour $a = [0, \frac{1}{2}]$.

L'atome d'étain est hexacoordonné. Il est lié à deux atomes de chlore et deux ligands oxalates ; chaque oxalate est chélaté à l'étain par deux oxygènes, en position cis.

L'étain forme un octaèdre quasi régulier, les distances et angles de liaisons sont consignés en Annexe VI.

Enchaînement des octaèdres $[\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$:

La Figure 11 montre l'empilement de ces octaèdres dans la structure ; on remarque un regroupement par couches entières des octaèdres dans le réseau cristallin. Selon la description que l'on choisit, on peut considérer des couches parallèles aux plans (a, c) ou (b, c).

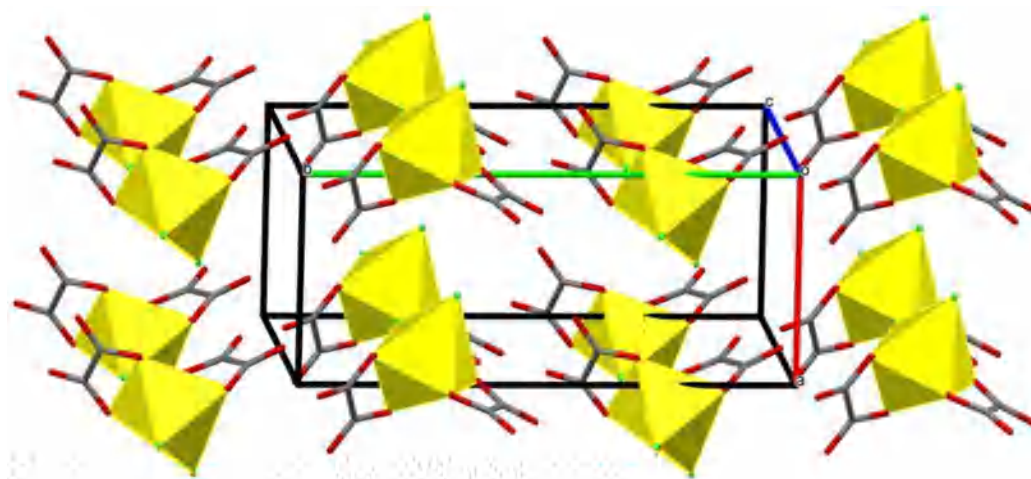


Figure 11 : Vue en perspective des octaèdres $[\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

La Figure 12, nous permet de retrouver l'enchaînement des octaèdres $[\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. On remarque l'enchaînement tridimensionnel de ces octaèdres selon des couches et des files selon que l'on considère l'un ou l'autre des deux plans (a, c) ou (b, c).

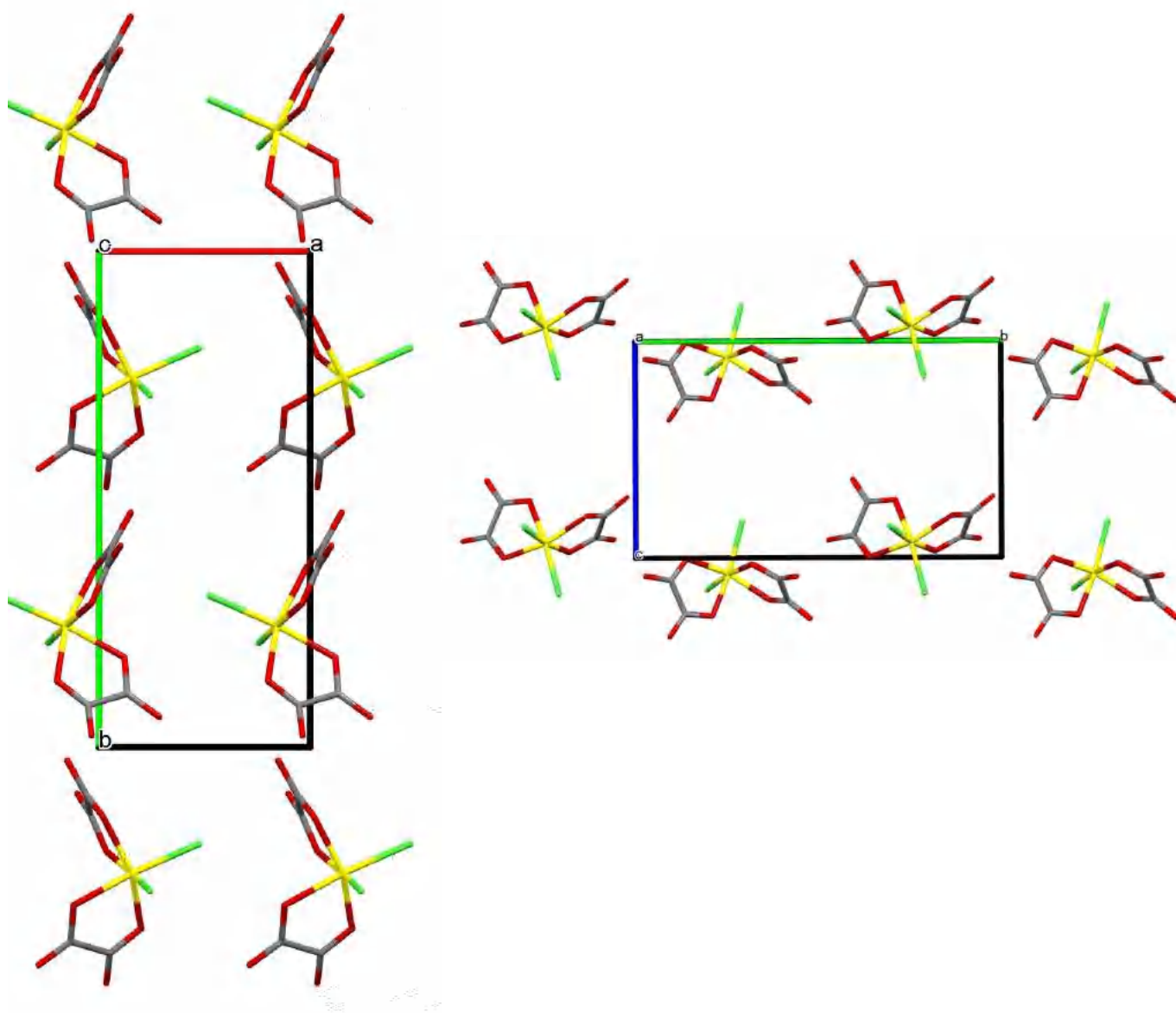


Figure 12 : Projection des couches anioniques sur les plans (a, b) et (b, c).

Enchaînement des entités organiques :

Les entités cationiques sont agencées selon des couches qui se développent parallèlement aux plans (a, c) et (b, c).

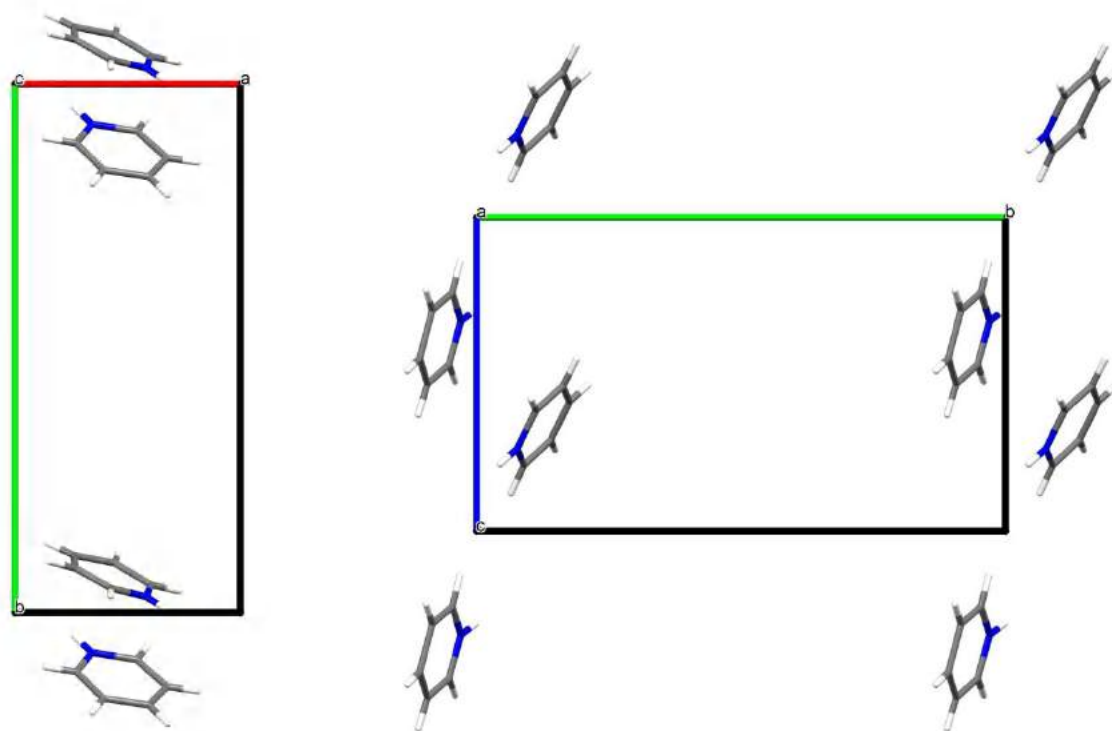


Figure13 : Projection des couches cationiques sur les plans (a, b) et (b, c).

3.4.7 Cohésion de la structure cristalline:

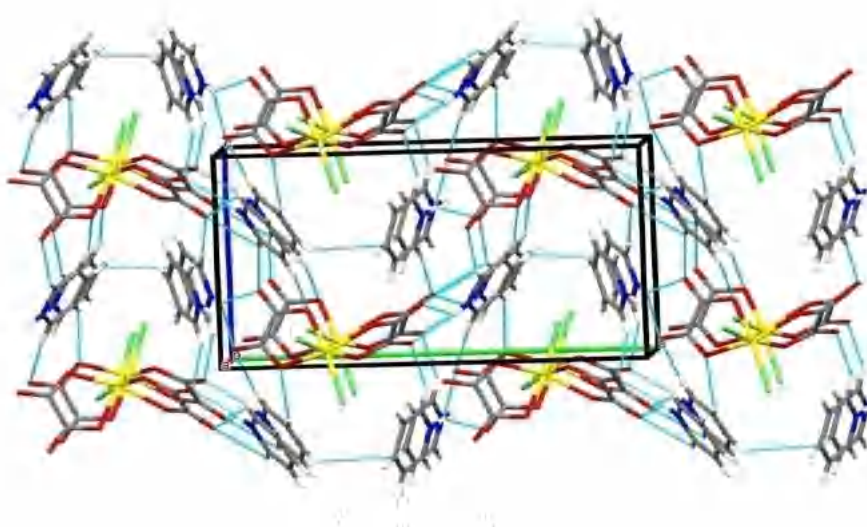
La cohésion dans la structure (et de son arrangement tridimensionnel) est assurée par les différentes liaisons hydrogène entre les parties cationiques et les parties anioniques (Tableau 5, Figure 14).

Tableau5 : Liaisons hydrogène dans la structure du composé VI

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1...O8 ⁱ	0.86	2.01	2.711 (11)	138
N1—H1...O7 ⁱ	0.86	2.29	2.927 (11)	132
N2—H2...O3 ⁱⁱ	0.86	2.11	2.818 (12)	139
N2—H2...O4 ⁱⁱ	0.86	2.35	3.085 (14)	144
C11—H11...O4 ⁱⁱⁱ	0.93	2.54	3.411(17)	155
C14—H14...O2	0.93	2.60	3.412 (12)	146
C15—H15...O3	0.93	2.50	3.307 (18)	146
C22-H22... O8 ⁱⁱⁱ	0.93	2.28	3.09 (2)	145
C26-H26... O7	0.93	2.35	3.246	162

Les codes de symétrie : i : -x, -1/2+y, 1-z ; ii : -x,1/2+y,1-z, iii : 1+x, y, 1+z.

La figure 14 montre que la cohésion dans le cristal est due exclusivement aux liaisons hydrogène anion/cation ; ces dernières forment différents cycles de motif de liaisons entre le cation et l'anion(Figure 15 a).

**Figure 14 : Les différentes liaisons hydrogène du composé VI**

Les cycles de motifs formés par les liaisons hydrogène sont de deux types :

Cycles formés entre l'azote du cation et l'oxygène de l'anion (Figure 15 b):

Un cycle de motif R_1^2 (5) par N1-H1...O8 et N1-H1...O7.

Un cycle de motif R_1^2 (5) par N2-H2...O3 et N2-H2...O4.

- Cycles formés entre le carbone de l'entité cationique et l'oxygène de l'anion (Figures 16 a et 16b):

Un cycle de motif R_2^2 (7) par C15-H15...O3 et C14-H14...O2.

Un cycle de motif R_4^4 (23) par C14-H14...O2, C26-H26...O7, C22-H22...O8 et C11-H11...O4

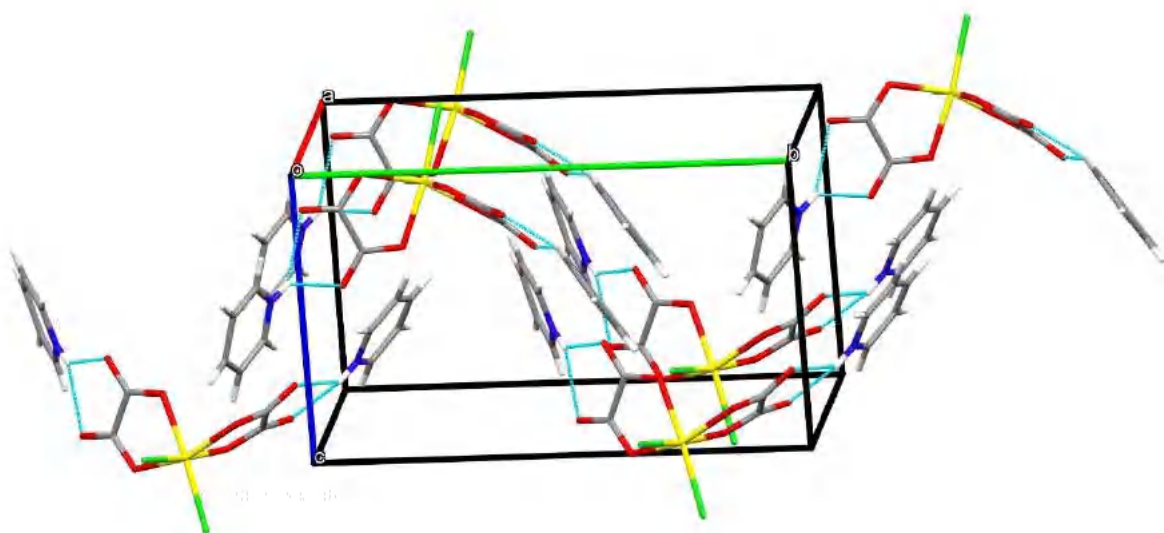


Figure 15 a : Liaisons hydrogène présentent dans le composé VI

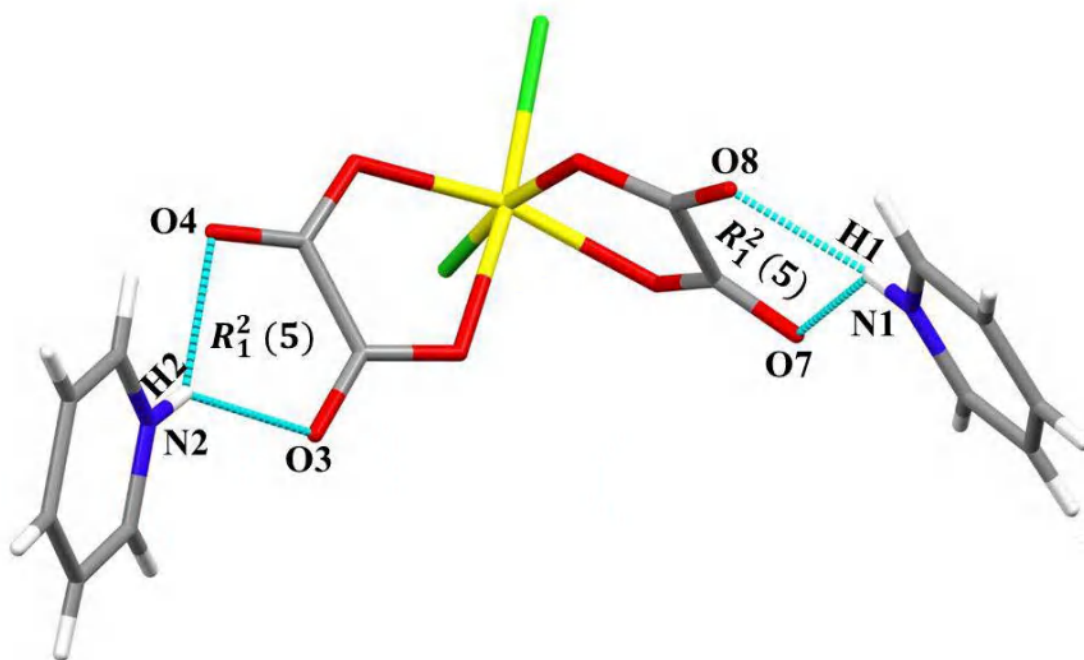


Figure 15 b : Motifs de liaisons hydrogène présent dans le composé VI

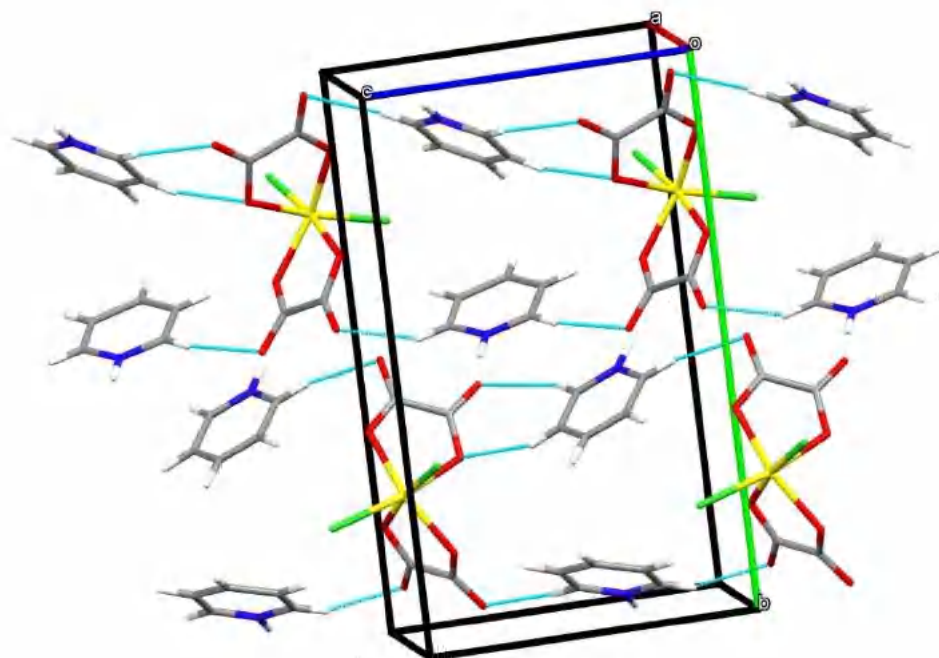


Figure 16 a : Liaisons hydrogène présent dans le composé VI

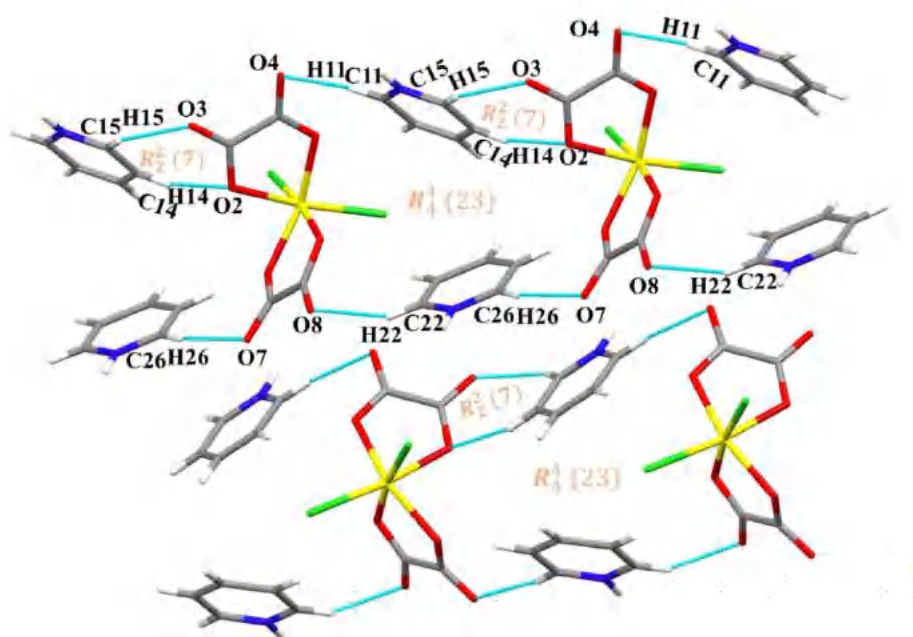


Figure 16b : Motifs de liaisons hydrogène dans le réseau du composé VI

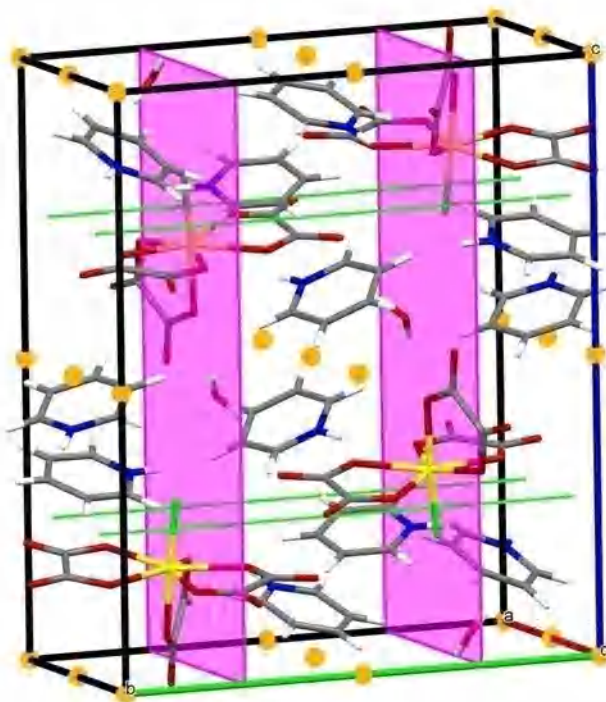


Figure 18: Maille élémentaire du composé (VII) avec les éléments de symétrie

L'atome d'étain dans l'anion $[(C_2O_4)_3FSn]^{3-}$ est chélaté par trois groupes oxalates bi dentates ; l'environnement 7 est complété par un atome de fluor. Ceci nous donne une bipyramide à base pentagonale autour de l'étain (Figure 19).

Les distances et angles de liaisons sont consignés en Annexe VII.

La Figure 20 montre l'enchaînement des polyèdres $[(C_2O_4)_3FSn]^{3-}$ dans le réseau cristallin. On remarque la présence de couches d'anions parallèles au plan (a,c). Ces couches se développent en zigzag et sont situées à $b = \frac{1}{4}$ et $b = \frac{3}{4}$. La vue en légère perspective confirme la présence de ces couches.

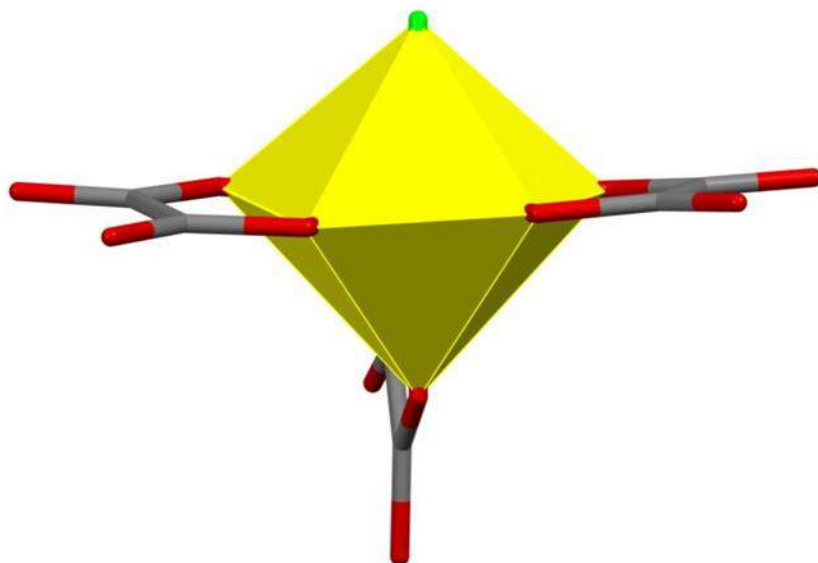


Figure 19 : Bipyramide à base pentagonale représentant l'environnement de l'étain

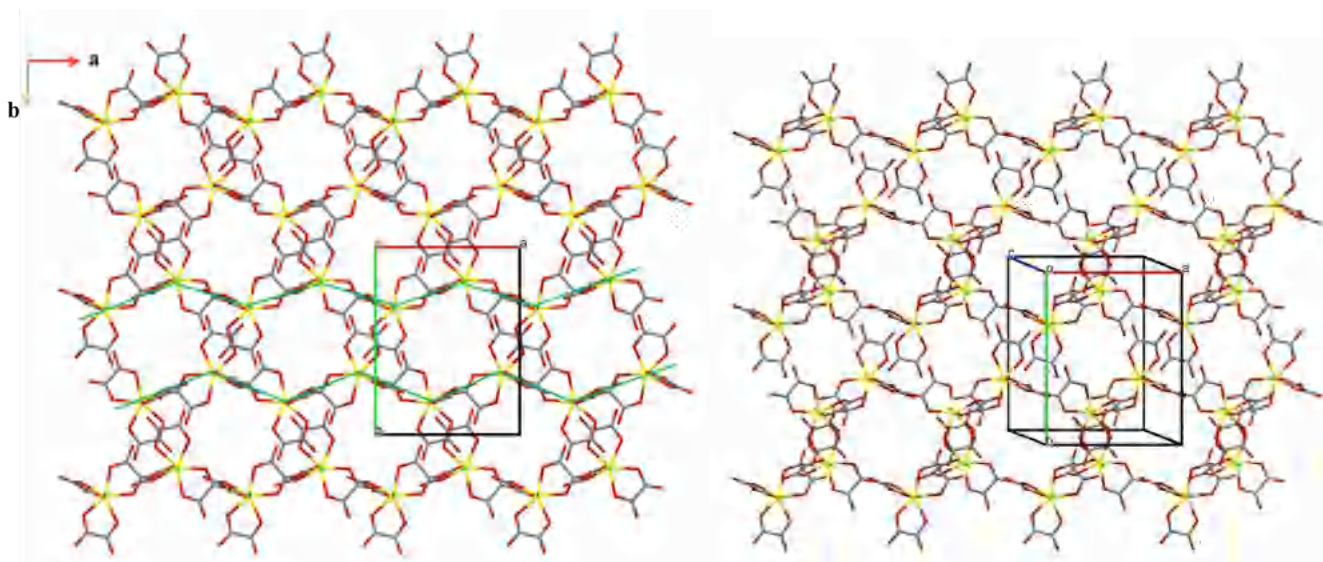


Figure 20 : Projection et légère perspective des polyèdres de l'étain sur le plan (a, b)

Les cations $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+$ forment des couches et viennent s'insérer entre les couches anioniques (Figure 21). Ces couches cationiques sont à $b = 0$ et $b = \frac{1}{2}$. Les molécules sont logées entre les cations et les anions.

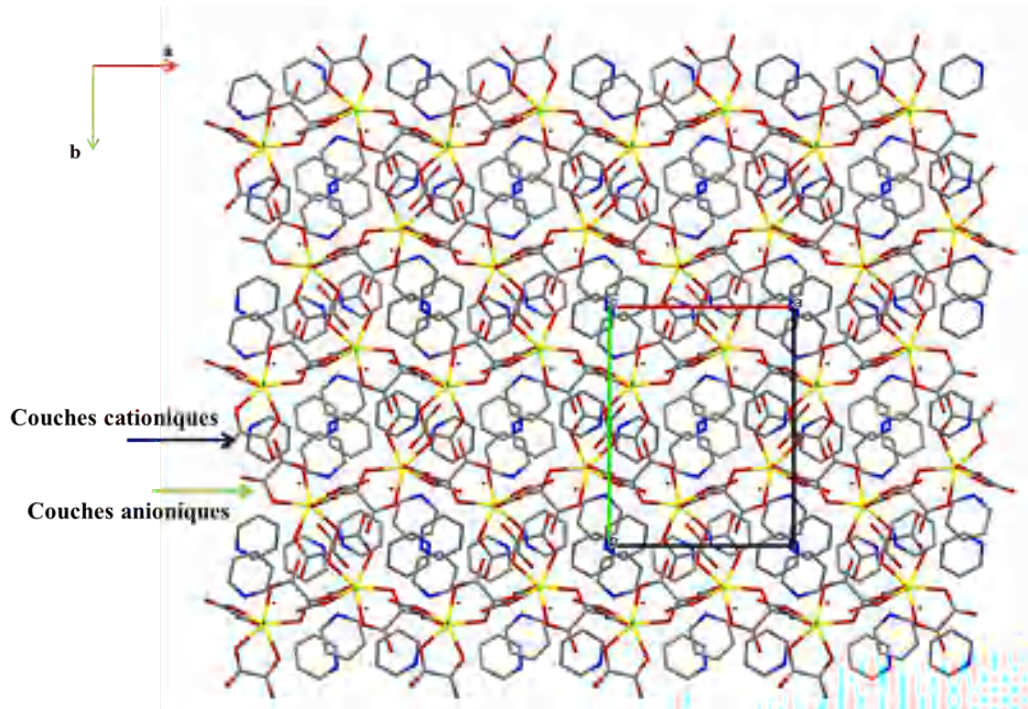


Figure 21 : Projection de la structure sur le plan (a, b)

3.4.9 Cohésion de la structure cristalline:

Tableau 7 : Les liaisons hydrogène dans le composé (VII)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1...O5 ⁱ	0.86	2.12	2.883 (3)	148
N1—H1...O1 ⁱ	0.86	2.19	2.918 (4)	142
O1W—H11W...O7 ⁱⁱ	0.85	2.13	2.943 (4)	161
O1W—H21W...O12 ⁱⁱⁱ	0.85	2.10	2.936 (4)	166
N2—H2...O8	0.86	2.07	2.805 (4)	143
N2—H2...O7	0.86	2.29	2.980 (4)	138
N3—H3...O3	0.86	1.90	2.726 (4)	160
N3—H3...O4	0.86	2.57	3.117 (4)	123
C12-H12...O1	0.93	2.13	2.913(4)	141
C12-H12...O5	0.93	2.05	2.872(4)	147
C13-H13...O1W	0.93	2.60	3.359(6)	139
C22-H22...O6	0.93	2.34	3.246(5)	165
C24-H24...O3	0.93	2.54	3.359(6)	147
C31-H31...F1	0.93	2.37	2.992(6)	124
C32-H32...O3	0.93	1.82	2.714(4)	160
C32-H32...O4	0.93	2.54	3.118(5)	121

Les codes de symétrie: (i) $x+1, y, z$; (ii) $-x, -y+2, -z$; (iii) $x-1, y, z$.

Les molécules d'eau font la jonction entre les anions en formant des ponts qui assurent une partie de la cohésion dans le cristal et ceci au sein des couches anioniques (Figure 24 a). Ces différentes interactions de type O1w-H...O forment à leurs tours des cycles de motifs de liaisons $R_2^4(20)$ (par O1w-H11w...O7 et O1w-H21w...O12) (Figure 24 b).

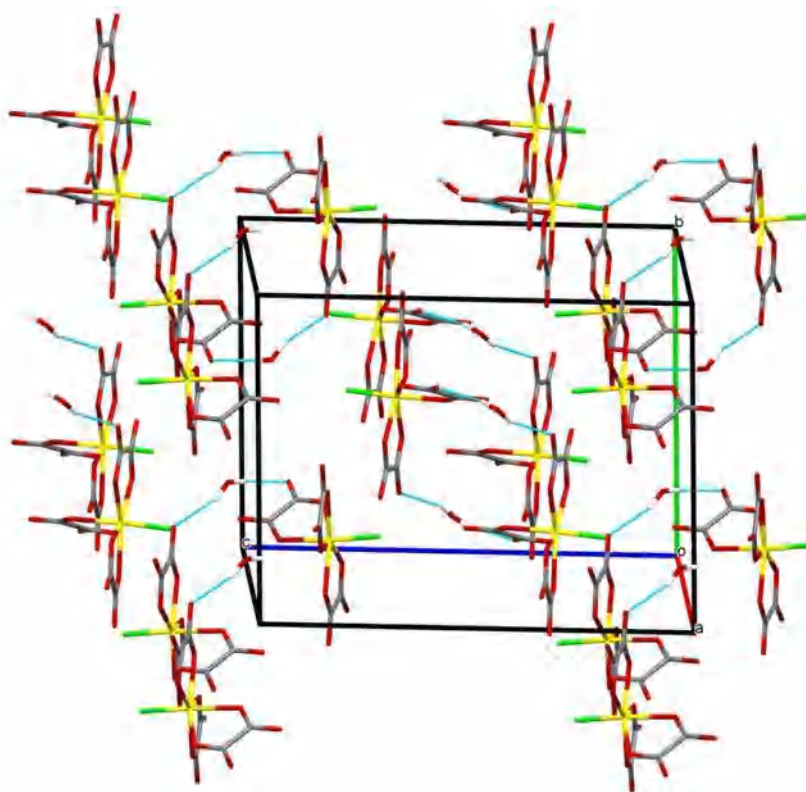


Figure 24 a : Liaisons hydrogène eau/anion

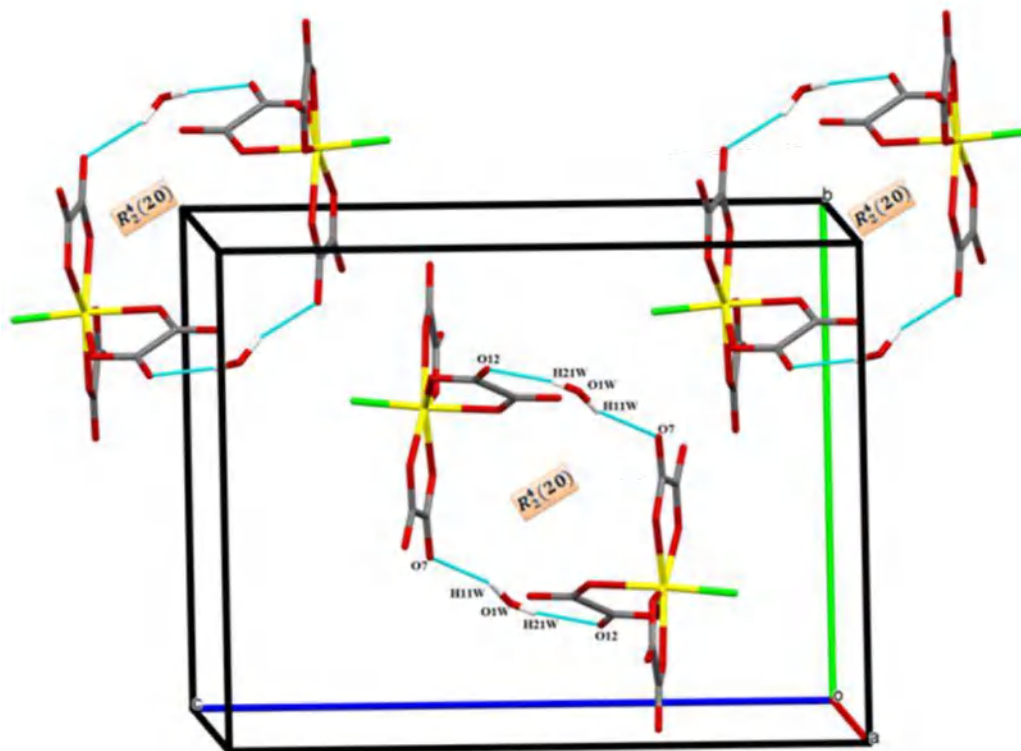


Figure24b : Motif de Liaisons hydrogène entre eau et anions

Les interactions cation/anion et cation/eau viennent compléter la cohésion dans le cristal.

Les interactions cation/anion de types N-H...O (Figure 25 a) et C-H...O (Figure 25 b) forment des cycles de motifs de liaisons de type $R_1^2(5)$. De même, il existe des liaisons cation/anion de types C-H...F qui forment des chaînes finies D(3) (Figure 25 b).

Un dernier type d'interactions vient consolider la structure, il s'agit de la liaison cation/eau C-H...Ow (Figure 25b).

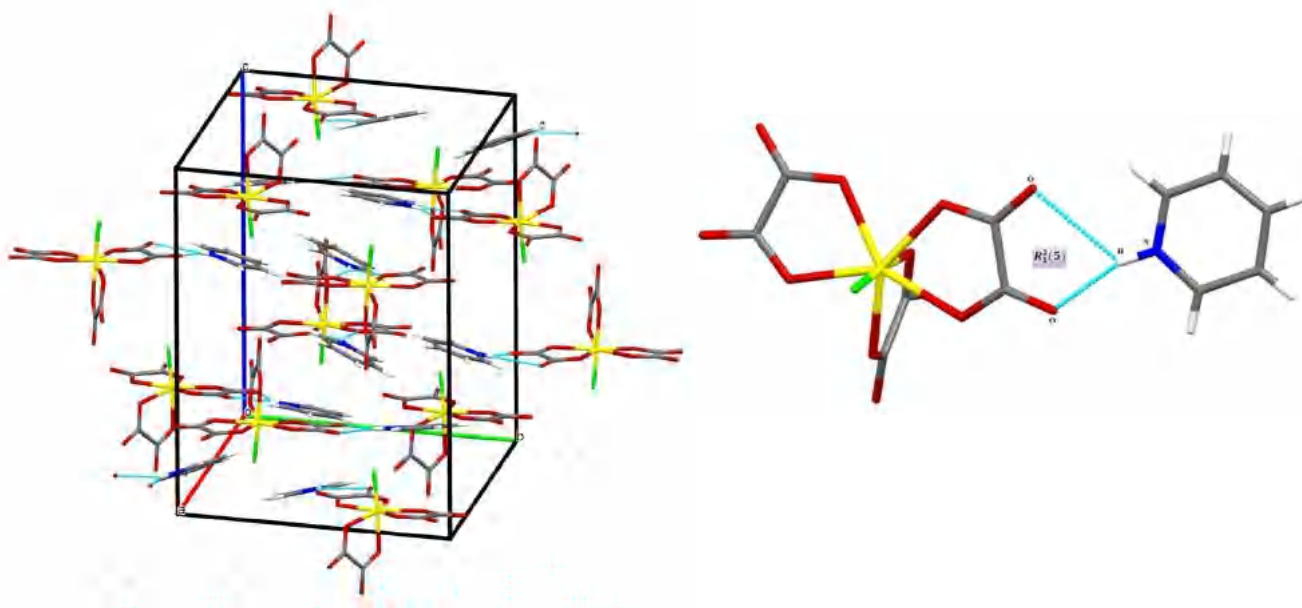


Figure 25 a: Liaisons hydrogène cation /anion de type N-H...O

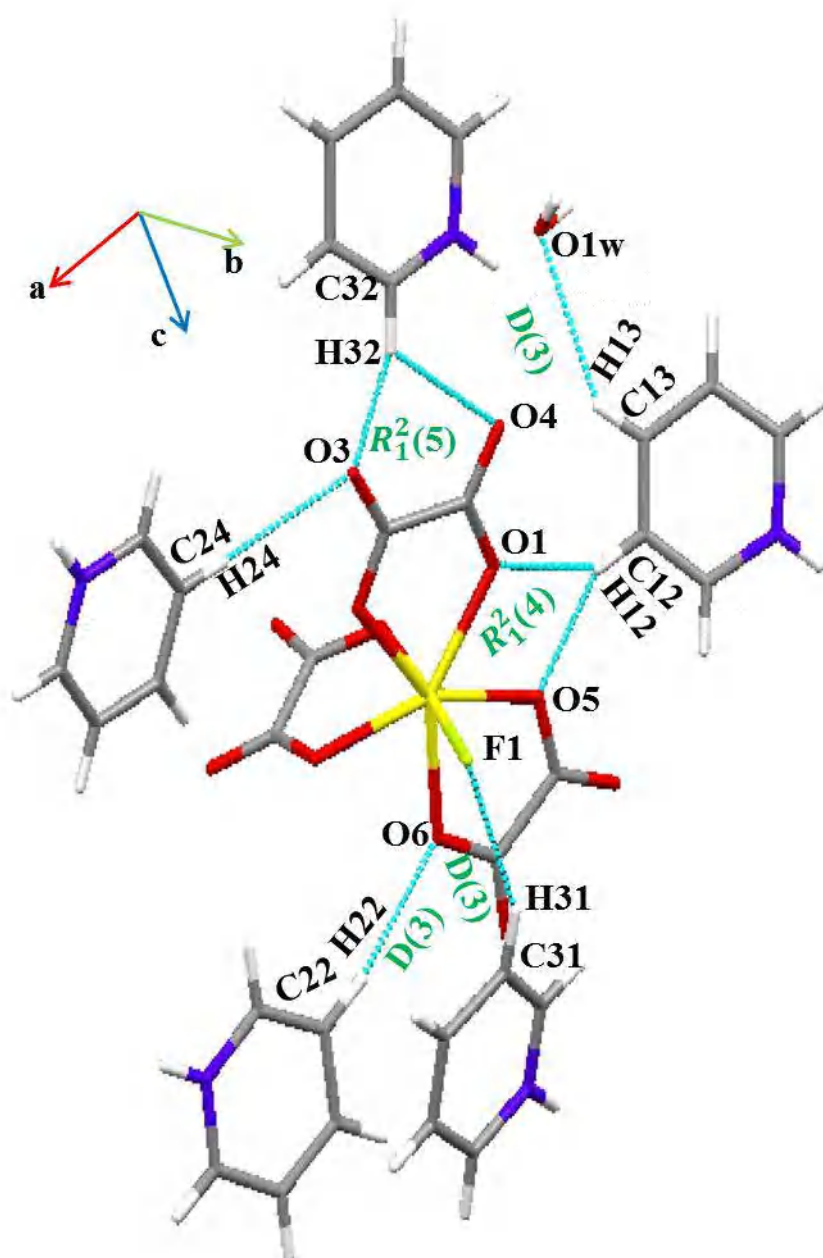


Figure24 b : Motifs de Liaisons hydrogène cation/anion, anion/eau

3.4.10 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté deux nouveaux composés hybrides ayant la même partie organique où les parties inorganiques sont différentes. Les deux structures contiennent les ions $[\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ et $[\text{SnF}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$, respectivement. Les deux composés étant synthétisés à partir du Chlorure d'étain di hydraté et du fluorure d'étain avec le même ligand organique ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Les complexes obtenus diffèrent uniquement par les parties anioniques où les deux chlores de la première structure sont remplacé par un fluor et un ion oxalate. La coordinence de l'étain est de 6 pour $[\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ et 7 pour $[\text{SnF}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$. Afin d'avoir une neutralité électrique, on trouve deux cations $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+$ dans la structure au chlore et trois dans la structure fluorée. Les deux composés cristallisent dans les groupes d'espace P2_1 et $\text{P2}_1/\text{n}$.

La cohésion et la stabilité des structures sont assurées par des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène.

3.4.11 Références :

- [1] A. K. Cheetham, T. Loiseau, G. Ferey, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 3268–3292, (1999).
- [2] S. Natarajan, *Proc. Ind. Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 112, 249–272, (2000).
- [3] a) D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Vaciara, *Chem. Soc. Rev*36, 770–818, (2007).
b) G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.* 37, 191–214, (2008).
- [4] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 1466–1496, (2004).
- [5] a) Y.Q. Sun, J. Zhang, G.Y. Yang, *Dalton Trans*, 18, 3634–3638, (2003).
b) D. J. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, *Dalton Trans*, 12, 2478–2482, (2003).
c) S. Decurtins, H. Schmalle, R. Pellaux, *New J. Chem.*, 2, 117–121, (1998).
- [6] a) R. Pellaux, H. W. Schmalle, S. Decurtins, P. Fischer, F. Fauth, B. Ouladdiaf, T. Hauss, *Physica B* , 234, 783–784, (1997).
b) M. Clemente-Leon, E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, *Chem. Commun.*, 18, 1727–1728, (1997).
c) S. G. Carling, C. Mathoniere, P. Day, K. M. A. Malik, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1839–1843, (1996).
d) E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez- Garcia, J. M. Martinez-Agudo, *Adv. Mater*, 11, 558–561, (1999).
e) C. J. Nuttall, P. Day, *Chem. Mater*, 10, 3050–3057, (1998).
- [7] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, *New Directions in Solid State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, (1986).
- [8] R. Vaidyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 5, 699–706, (2001).
- [9] C. N. R. Rao, S. Natarajan, A. Choudhury, S. Neeraj, A.A. Ayi, *Acc. Chem. Res.* 34, 80–87, (2001).
- [10] C. N. R. Rao, S. Natarajan, S. Neeraj, *J. Am. Chem. Soc.*122, 2810–2817, (2000) .
- [11] R. Vaidyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *J. Mol. Struct*, 608, 123–133, (2002).
- [12] P. A. Prasad, S. Neeraj, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*14, 1251–1252, (2000).

[13] R. Vaidyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.*, 13, 185–191, (2001).

[14] R. Vaidyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.* 41, 4496–4501, (2002)

3.5 Chapitre 2:

Synthèse, caractérisation et étude structurale de deux composés hybrides : ortho (2(C₅H₇N₂)Sn(C₂O₄)₂Cl₂) et Para(2(C₅H₇N₂)Sn(C₂O₄)₂Cl₂)

3.5.1 Introduction:

Après avoir étudié, dans le chapitre précédent, les composés à base de pyridine (composés VI et VII), nous allons nous intéresser maintenant à la synthèse et la caractérisation structurale de deux nouveaux composés à base de dérivés de pyridine (composés VIII et IX).

De nombreuses sociétés pharmaceutiques à travers le monde visent à synthétiser des molécules de faible poids moléculaire pour leur utilisation en tant que pharmacophores contre diverses cibles biologiques.

Les amino pyridine peuvent servir de locomotive parfaite dans la synthèse et la traction de telles molécules vers des objectifs pharmacologiques respectifs. Le principal avantage de cette fraction est sa conception simple, qui peut être utilisée pour synthétiser des produits uniques avec un minimum de réactions secondaires. De plus, le poids exact des composés synthétisés est faible, ce qui permet une identification facile des métabolites responsables de la toxicité dans les programmes de découverte de médicaments.

3.5.2 Synthèse, caractérisation par spectroscopie infrarouge des deux composés et propriété optique par UV-visible:

3.5.2.1 Synthèses des deux composés :

On dissout 1 mmol de SnCl₂ · 2H₂O, 1 mmol du ligand (2-Amino pyridine) C₅N₂H₇ et 2 mmol d'acide oxalique dihydraté, chacun dans 10 ml d'éthanol. On mélange ensuite les trois solutions et on laisse sous agitation pendant une nuit à température ambiante.

Le même mode opératoire est répété pour le deuxième composé de (4-Amino pyridine)C₅N₂H₇. Après quelques jours, on obtient des cristaux transparents de bonne qualité.

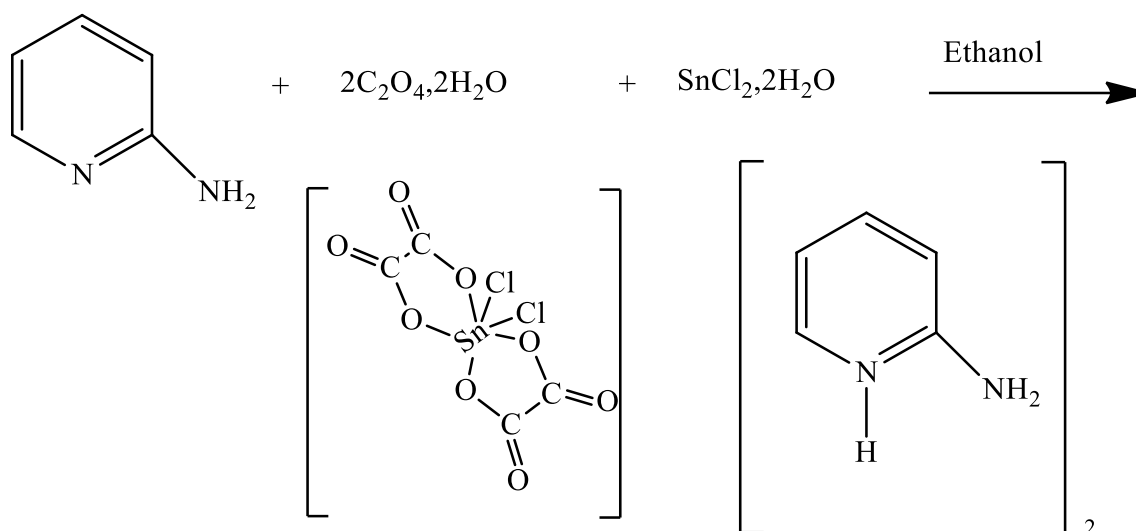


Schéma réactionnel simplifié de composé VIII

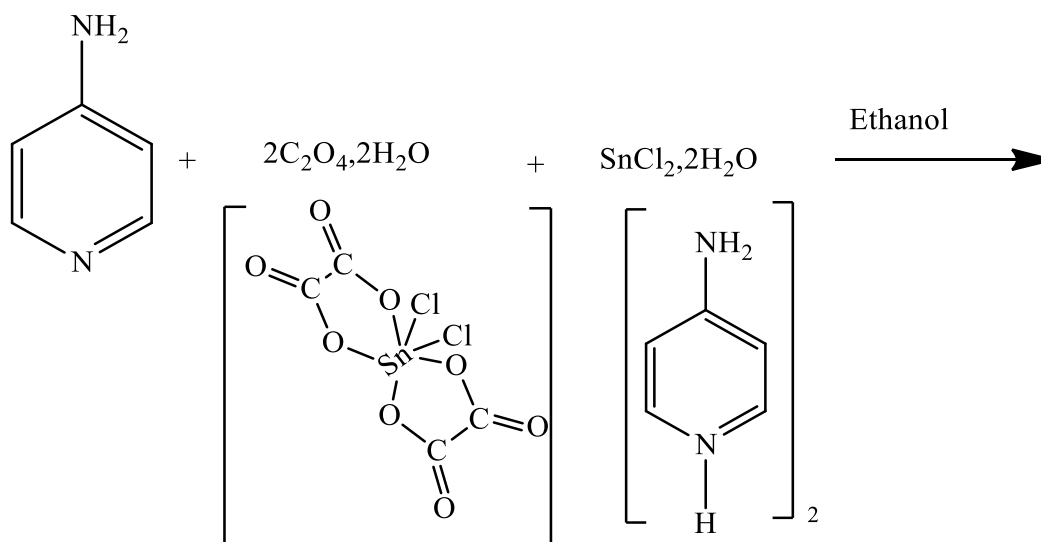


Schéma réactionnel simplifié du composé IX

3.5.2.2 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier :

Les caractérisations IR pour les deux composées (le bis 2-amino pyridinium cis dichloro bis oxalato stannate IV : composé (VIII) et le bis 4-amino pyridinium cis dichloro bis oxalato stannate IV : composé (IX)) ont été réalisées sur deux spectromètres différents (le « FTIR Bruker vertex 70 » pour le composé VIII et le « transformée de Fourier Agilent Cary 600 » pour le composé IX, dans la gamme $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ (Figures 1 et 2).

Les deux spectres présentent des bandes de vibration similaires (Figures 1 et 2)

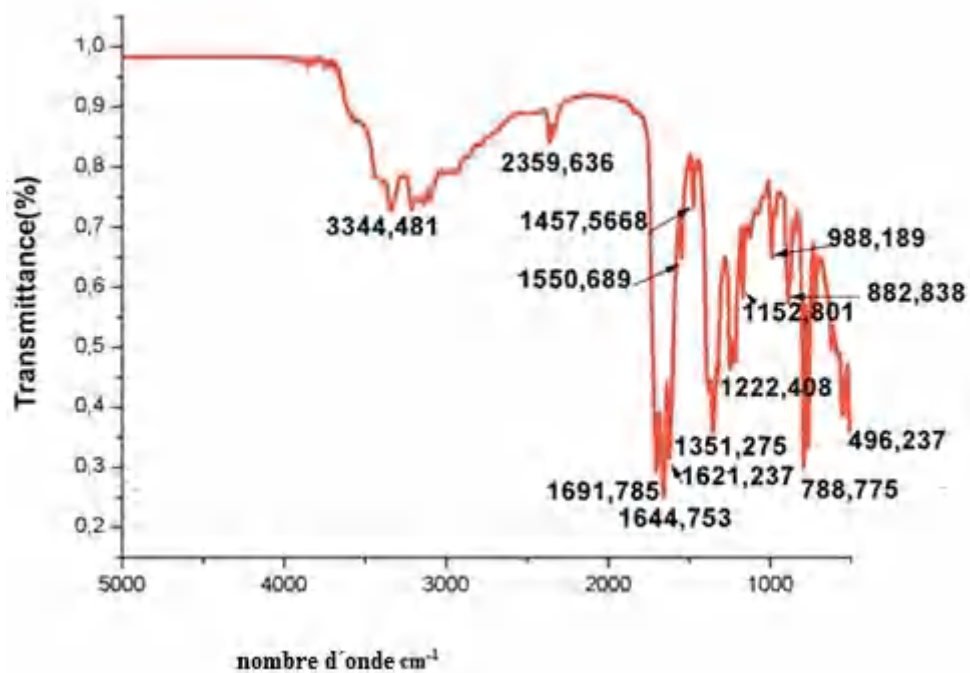


Figure 1 : Spectre IR de composébis 2-amino pyridinium cis dichloro bis oxalato stannate(IV)

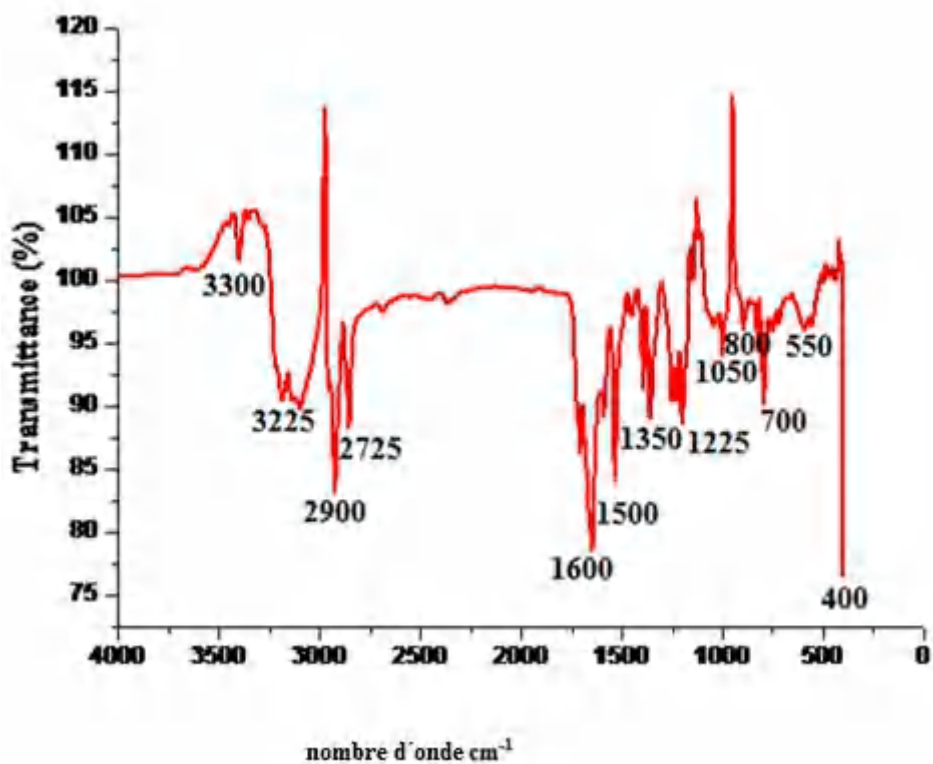


Figure 2 : Spectre IR de composébis 4-amino pyridinium cis dichloro bis oxalato stannate(IV)

Le Tableau 1 montre les différentes bandes de vibrations pour nos deux composés. Les déplacements des pics par rapport aux valeurs normales sont probablement dus au fait que les interactions des liaisons hydrogène sont capables d'affecter la fréquence ainsi que l'intensité de la largeur des vibrations dans la mesure.

Tableau 1 : Bandes de vibrations dans les composés VIII et IX

ν (cm ⁻¹)	Bandes de vibrations
ν (NH ₂) _{sym}	3344
δ (NH ₂)	1621.23
ν (C-H) _{élongation}	3300-3000
ν (C-H) _{flexion}	1152.801-1222.40
ν (C=C,C-N,C=N) _{valence}	1691.785-1351
ν (C-C, C-N) _{élongation}	1222.408-788.775
ν (C-C, C-N) _{distortion}	788,775-530
ν (C=N-C), C-C=N),(C=C-C)	1152-530
ν (N-H ⁺)	3225-2259
ν (COO ⁻) _{élongationsym}	1691-1600
ν (COO ⁻) _{élongationasym}	1222; 1200
ν (Sn-O);(Sn-Cl)	[500;400]

3.5.2.3 Propriété optique du composé VIII :

La caractérisation par spectrométrie UV-visible du composé VIII ($[(C_5N_2H_7)_2(SnCl_2(C_2O_4)_2)]$) a été effectuée sur un échantillon de concentration 10^{-5} M en présence de DMSO dans le domaine (200-800nm) (Figure 3). On observe un signal d'absorption intense dans le proche UV (200-400nm) à 330 nm relié à la transition $n-\pi^*$. Cette transition résulte du passage du doublet libre d'électrons à l'orbitale π non-liante. Ce type de transition est généralement observé dans les molécules contenant un hétéro

atome qui possède un doublet libre, ce type de transition est issu du groupe C=O de l'oxalate ; ce type de composés présente des propriétés bactéricides.

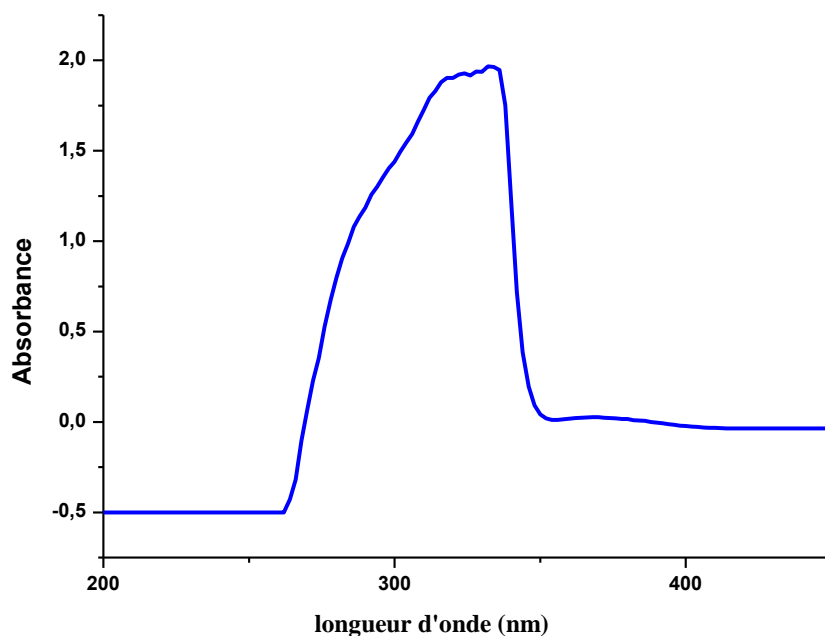


Figure 3 : Spectre UV-Visible de composé VIII

3.5.3 Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX) :

La Figure 4 montre les images MEB d'un échantillon du composé VIII. L'agrandissement à 10 μm montre la présence de cristaux sous forme d'aiguilles avec des faces bien définies.



Figure 4 : Images MEB du composé VIII

La composition pour le composé VIII, en un point défini par le curseur, est détaillée dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Analyse élémentaire du composé VIII

Coefficient de fitting : 0.0687 ; C K* (Exclu)					
Elément	(keV)	Masse%	Sigma	Atome%	K
N K	0.392	7.83	0.05	25.83	13.9130
O K	0.525	9.98	0.07	28.83	4.6853
Cl L	2.621	14.62	0.03	19.05	18.4142
Sn L*	3.442	67.57	0.14	26.30	62.9874

Les différents pics de la Figure 5 confirment la présence des éléments présents dans notre composé.

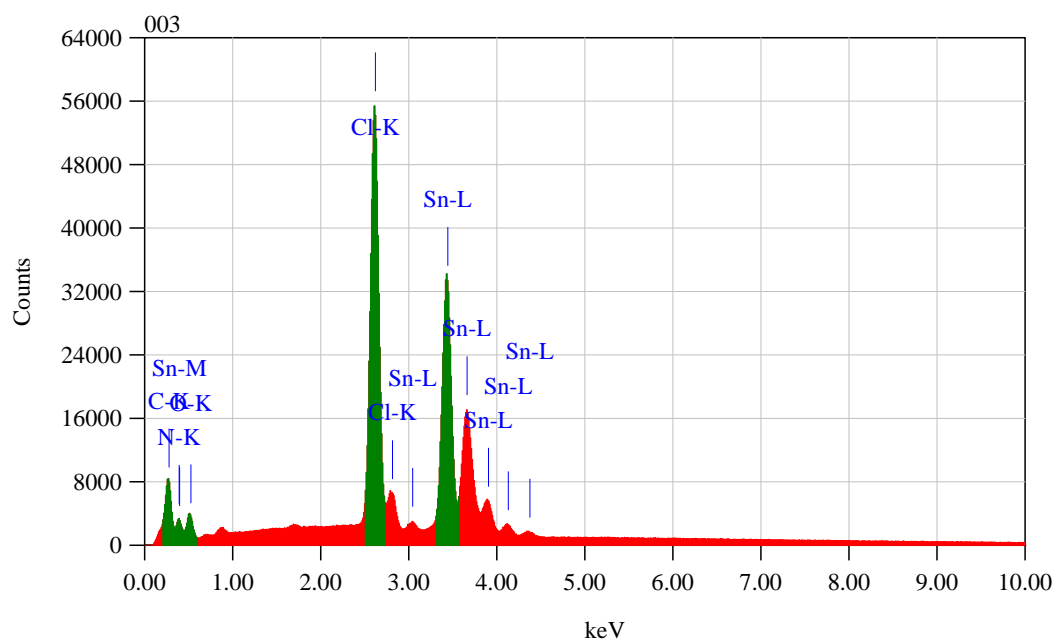


Figure 5 : Spectre EDS d'une surface d'un cristal du composé VIII

3.5.4 Enregistrement des intensités et étude Cristallographique:

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats des affinements sont consignées dans le Tableau 3.

3.5.4.1 Résolution des structures cristallines :

Les solutions des structures ont été donné par le programme Sir92 puis affinées par à l'aide du programme SHLEXL97. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ont été placés géométriquement, les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et des fonctions amine ont été localisés sur des cartes de Fourier différences.

Tableau 3 : Données cristallographiques et résultats des affinements

Composé	VIII	IX
Formule	$2(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2$	$2(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ Cl_2
<i>Mr</i> (g/mol)	555.88	555.88
Temperature(K)	293	293
Longueur d'onde	0.71073	0.71073
Système	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a (Å)	9.951 (5)	7.4025 (2)
b (Å)	10.514 (5)	19.5040 (6)
c (Å)	11.811 (5)	13.2793 (4)
α (°)	101.009 (5)°	90°
β (°)	109.835 (5) °	92.034 (2)°
γ (°)	112.497 (5)°	90°
V (Å ³)	998.1 (8)	1916.04 (10)
<i>Z</i>	2	4
D_x	1.850	1.927
Réflexions collectés	52426	58265
réflexions Indépendantes / R_{int} [$F0 \geq 4\sigma(F0)$]	14617/0.033	15872/0.031
Data/ restraints/ paramètres	9917/ 0/262	9472/0/270
Réflexions avec [$I > 2\sigma(I)$]	11336	12921
$RI / wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.018/0.103	0.025/0.069
G.O.F	1.08	1.06
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$ (e Å ³)	1.06/-0.86	1.25 /-1.03
$\theta_{max}/\theta_{min}$ (°)	42.9°/2.4°	45.1/5.1°

h	-19 → 18	-14 → 14
k	-20 → 20	-38 → 38
l	-18 → 22	-26 → 26

3.5.5 Structures moléculaires des deux composés $2(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2) \text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2$ et $2(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2) \text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2$

L'unité asymétrique pour les deux composés (VIII et IX) est formée de deux cations protonnés $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2]^+$ et d'un anion $[\text{SnCl}_2\text{C}_4\text{O}_8]^{2-}$ (Figures 6 et 7). Tous les atomes sont en positions générales.

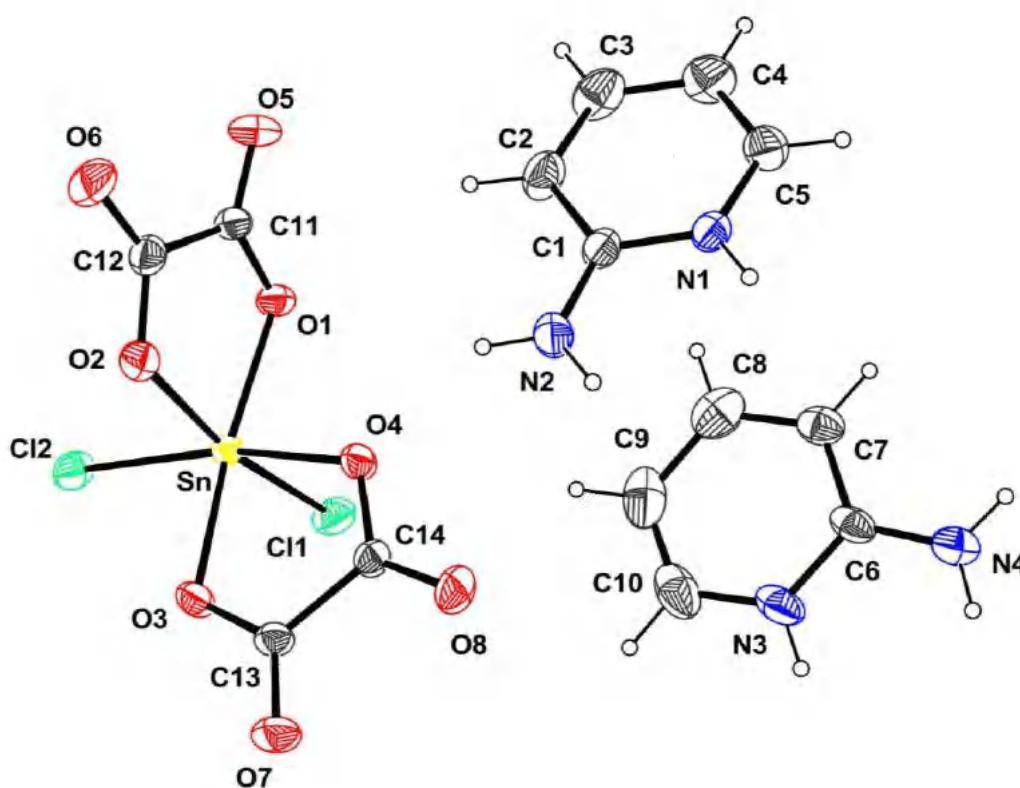


Figure 6 : Unité asymétrique du composé VIII

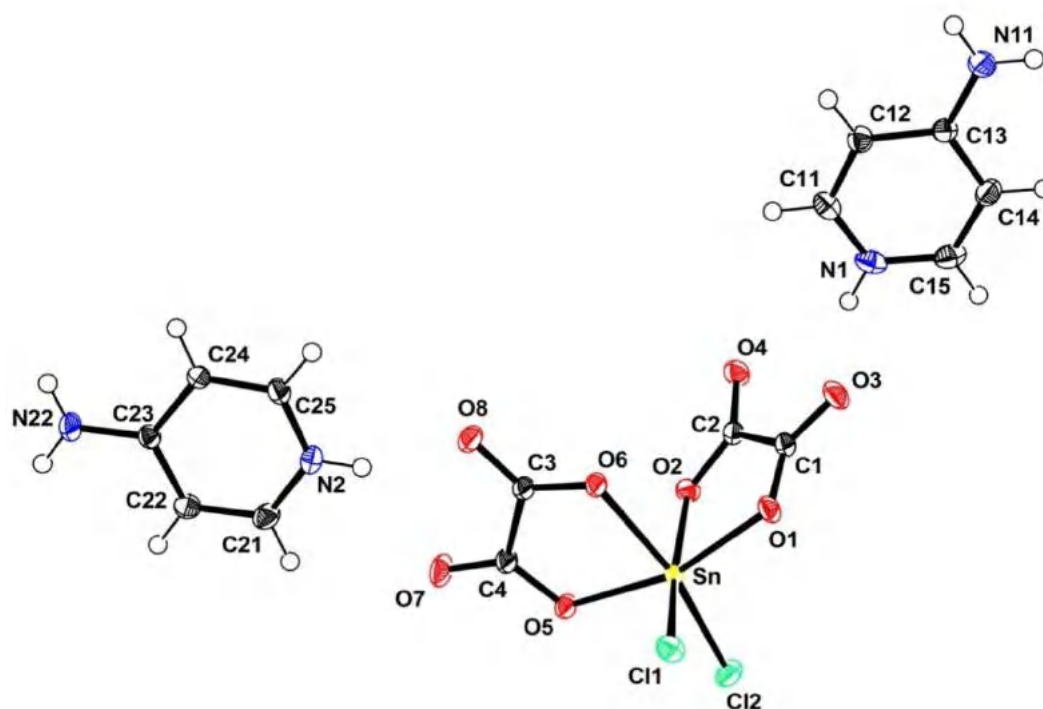


Figure7 : Unité asymétrique du composéIX

La maille élémentaire du composéVIII contient deux unités asymétriques (Figure 8 a). Ces entités sont symétriques par le centre d'inversion.

Le composé IX contient quatre unités asymétriquespar maille élémentaire (Figure 8 b). Ces entités sont symétriques par l'axe hélicoïdal 2_1 et par le plan de glissement type n.

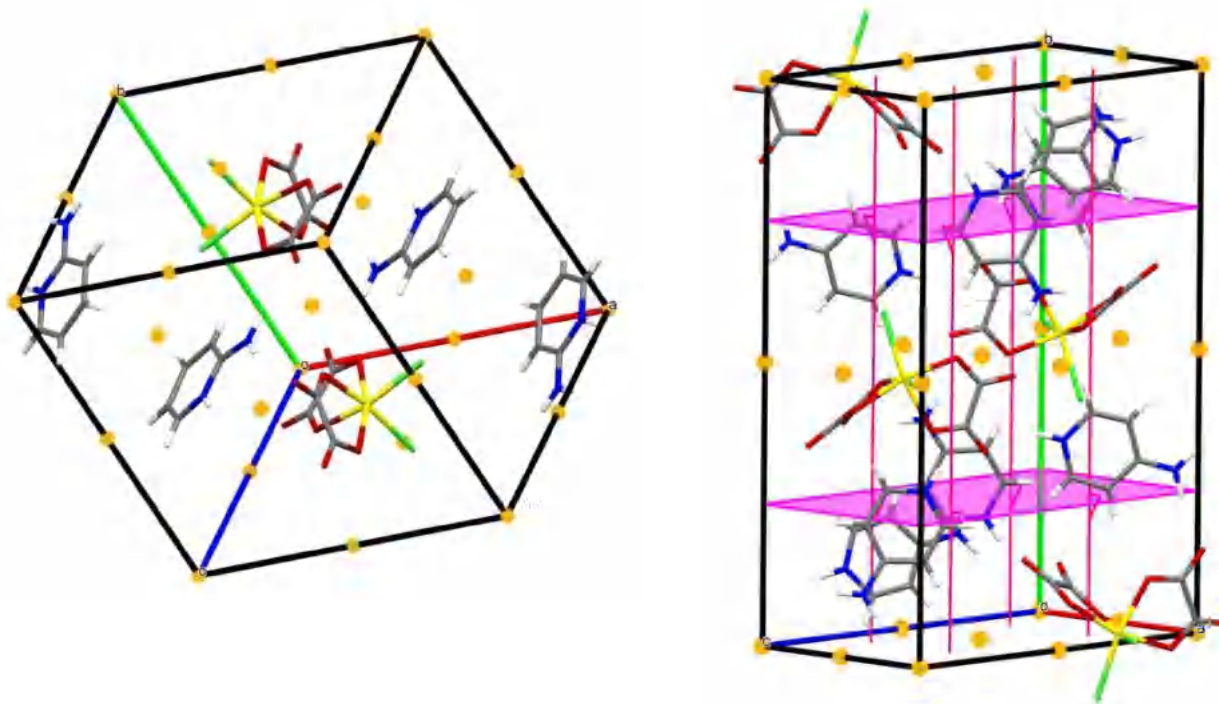


Figure 8 : Mailles élémentaires des composés VIII et IX

La Figure 9 montre que le site de protonation de ligand Amino pyridine se situe sur l'atome d'azote du cycle.

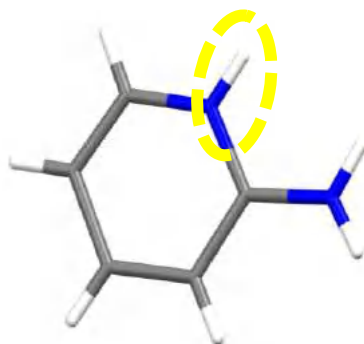


Figure 9 : Protonation du cation 2 Amino pyridinium

L'atome d'étain est hexacoordonné dans les deux composés. Il est lié à deux atomes de chlore et deux ligands oxalates (Figure 10); chaque oxalate est chélaté à l'étain par deux oxygène en position cis.

L'étain forme un octaèdre quasi régulier, les distances et angles de liaisons sont consignés en Annexes VIII et IX.

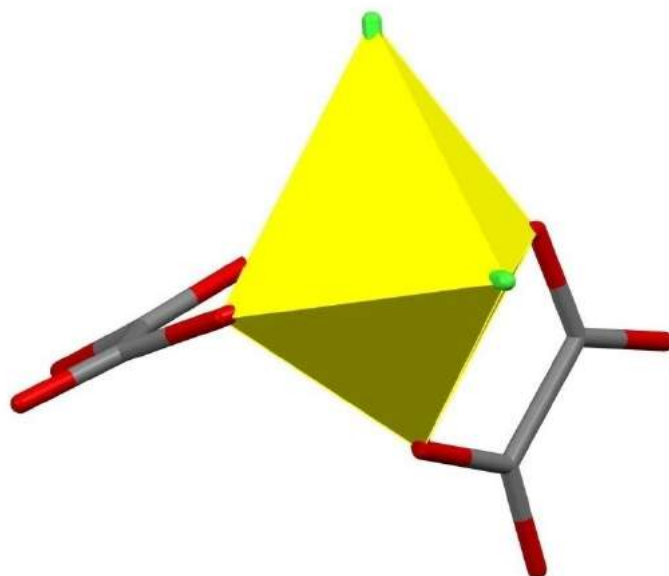


Figure10 : Octaèdre de coordination de l'anion $[\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$

3.5.6 Enchaînement de la structure cristalline :

Les projections des structures des composés VIII et IX sur le plan (a, b) (Figures 11 et 12), montrent un enchaînement tridimensionnel des anions et des cations en couches anioniques (octaèdres $[\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$) et couches cationiques $[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2]^+$. Ces successions de couches se font différemment pour les deux composés ; elles sont parallèles au plan (b, c) pour le composé VIII et parallèles au plan (a, c) pour le composé IX.

Ces couches sont situées à :

Pour le composé VIII :

- Couches anioniques à $a = \frac{1}{2}$
- Couches cationiques à $a = 0$

Et pour le composé IX :

- Couches anioniques à $b = 0$ et $\frac{1}{2}$
- Couches cationiques à $b = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$.

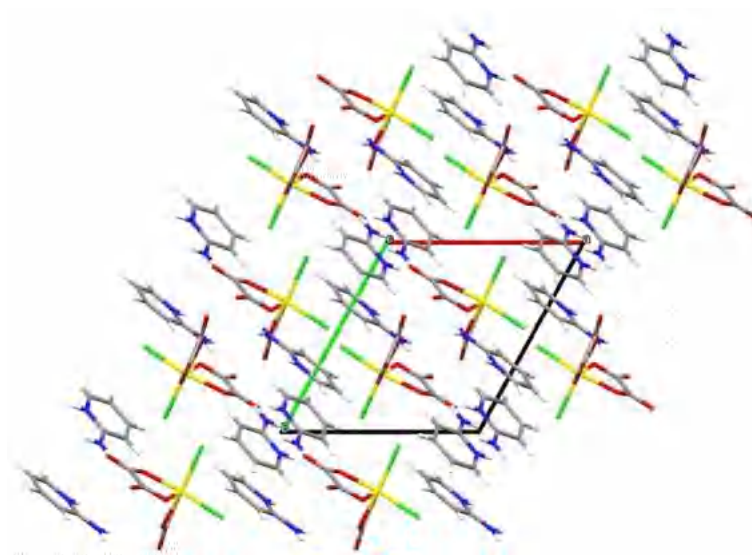


Figure11 :Projection de la structure du composé VIII sur le plan (a, b)

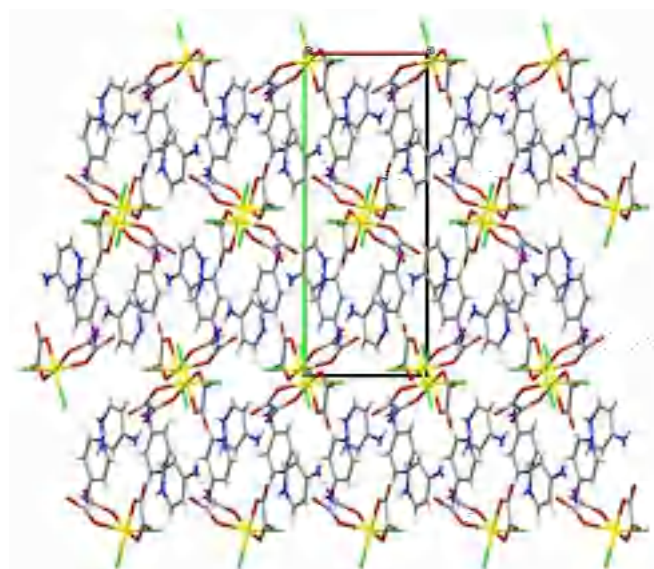


Figure12 : Projection de la structure du composé IX sur le plan (a, b)

3.5.7 Cohésion de la structure cristalline du composé VIII :

Les couches cationiques et anioniques sont reliées entre elles par des interactions de types liaisons hydrogène (Tableau 4 et Figure 13).

Tableau 4: Liaisons hydrogène dans le composé VIII :

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1A...O7 ⁱ	0.86	2.21	2.945 (2)	143
N1—H1A...O8 ⁱ	0.86	2.34	3.053 (2)	140
N3—H3A...O6 ⁱⁱ	0.86	2.27	3.124 (3)	173
N3—H3A...O5 ⁱⁱ	0.86	2.61	3.115 (3)	119
N4—H4A...O5 ⁱⁱ	0.86	2.37	2.879 (3)	118
N4—H4B...O7 ⁱⁱⁱ	0.86	2.14	2.967 (3)	163
N2—H2A...O8 ⁱ	0.86	2.03	2.812 (2)	152
N2—H2B...O4	0.86	2.22	2.972 (2)	146
C5-H5 ...O2 ⁱⁱⁱ	0.930	2.623	3.409	142.52
C7-H7...O3 ⁱⁱⁱ	0.930	2.505	3.366	154.06
C10-H10...Cl1 ^{iv}	0.930	2.841	3.704	154.94

Les codes de symétries : (i) $-x, -y, -z+1$; (ii) $x-1, y-1, z-1$; (iii) $x-1, y-1, z$; (iv) $-x+1, -y, -z+1$

Les différentes liaisons hydrogène définissent des cycles de motifs de liaisons (Figure 13 a) :

- Cycle de motif R_4^4 (18) par C10-H10...Cl1 et C7-H7...O3.
- Cycle de motif R_1^2 (5) par N3-H3A...O5 et N3-H3A...O6.
- Cycle de motif R_2^1 (6) par N4-H4A...O5 et N3-H3A...O5.

La figure 13 b montre les cycles de motifs R_2^4 (12) et R_2^2 (9) formé par les liaisons de type N-H...O.

La figure 13 c montre les cycles de motifs R_5^5 (17) et R_1^2 (5), R_2^1 (6), R_2^2 (8) obtenus avec les liaisons N-H...O et C7-H7...O3, C5-H5...O2.

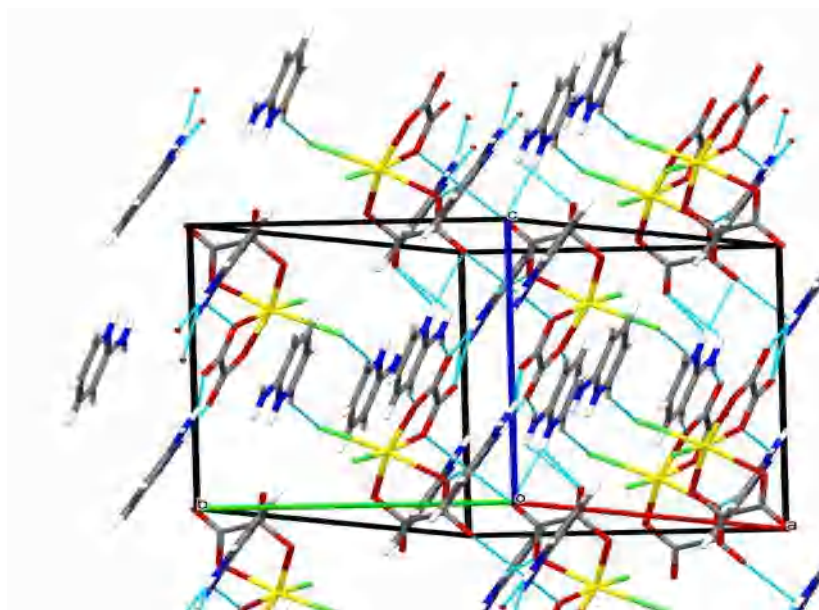


Figure13 : Vue en perspective de la structure avec les liaisons hydrogène

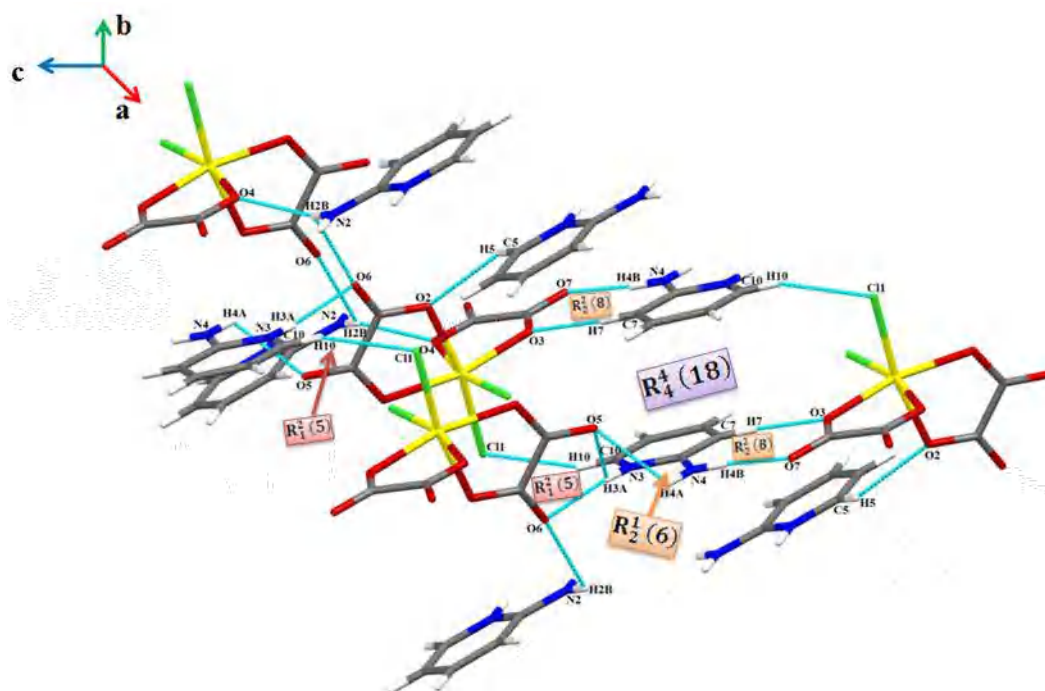


Figure13a : Motifs des liaisons hydrogène

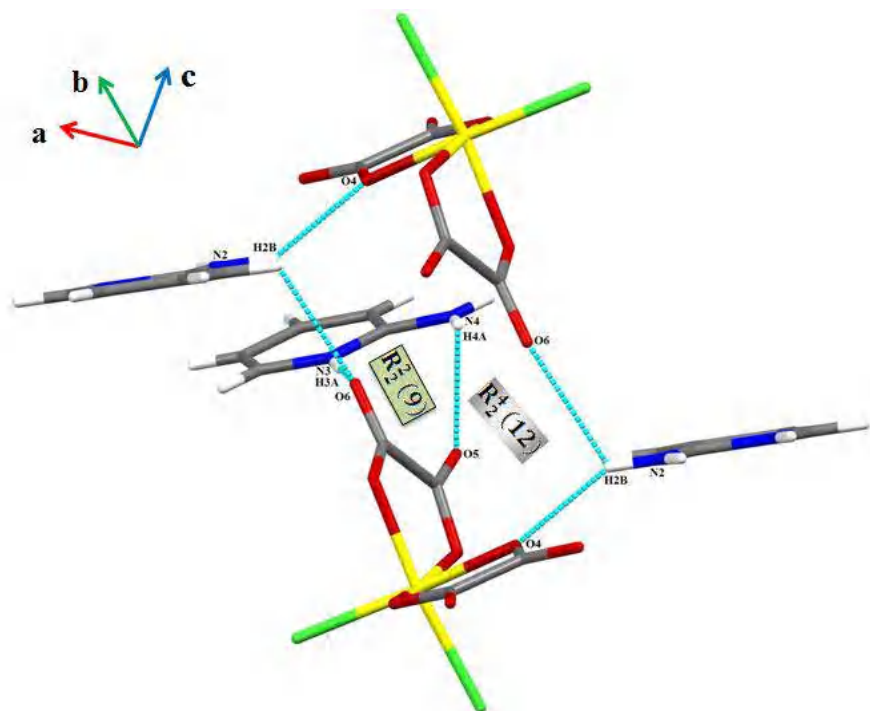


Figure 13 b: Motifs des liaisons hydrogène

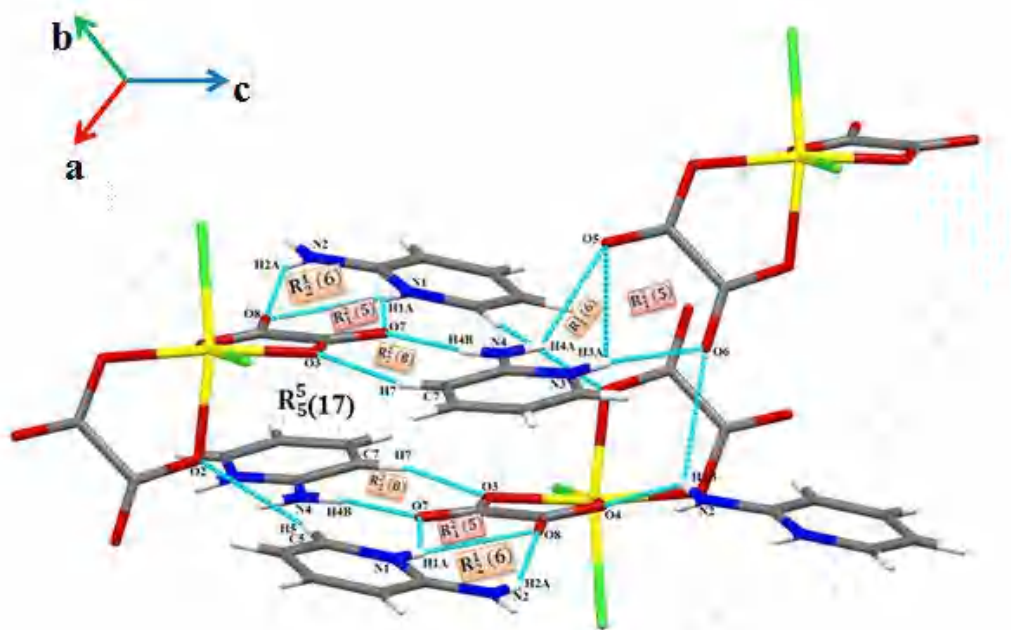


Figure 13 c: Motifs des liaisons hydrogène

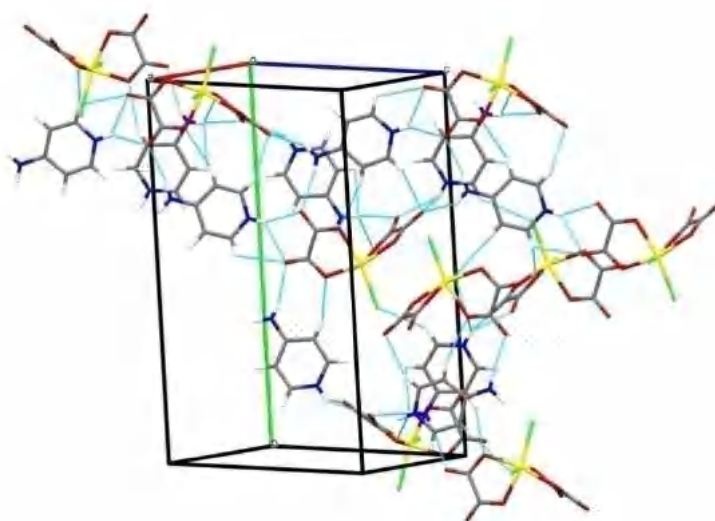
3.5.8 Cohésion de la structure cristalline du composé IX:

Tableau 7 : Les interactions de liaisons hydrogène

Le (Tableau 7 et Figure 14) représentent les différents liaisons hydrogène dans la structure du composé IX

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1A...Cl1 ⁱ	0.86	2.90	3.5530 (11)	134
N1—H1A...O6 ⁱ	0.86	2.66	3.1347 (13)	116
N22—H22A...O3 ⁱⁱ	0.86	2.22	2.9263 (12)	139
N22—H22B...O8 ⁱⁱⁱ	0.86	2.08	2.9293 (14)	168
C25—H25...O3 ⁱⁱⁱ	0.93	2.43	3.2854 (15)	153
C24—H24...O6 ⁱⁱⁱ	0.93	2.53	3.3740 (13)	151
C15—H15...Cl2 ^{iv}	0.93	2.81	3.5870 (13)	141
C22—H22...Cl1 ^v	0.93	2.68	3.6125 (11)	179
C21—H21...O2 ^{vi}	0.93	2.54	3.1766 (14)	126
C12—H12...O5 ^{vii}	0.93	2.49	3.3544 (14)	155
N11—H11A...O7 ^{vii}	0.79 (2)	2.24 (2)	3.0082 (14)	166 (2)
N1—H1A...O4	0.86	2.30	3.0390 (13)	144
N2—H2A...O7	0.86	2.29	2.9423 (13)	133
N2—H2A...O8	0.86	2.11	2.8756 (12)	148
C21—H21...O7	0.93	2.61	3.1175 (14)	115

Les codes de symétries: (i) $x-1, y, z$; (ii) $x+1, y, z-1$; (iii) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (iv) $-x, -y+1, -z+2$; (v) $-x+2, -y+1, -z+1$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vii) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$.

**Figure 14**: Vue en perspective de la structure avec les différentes liaisons hydrogène

Un autre type d'interactions vient renforcer la cohésion dans le cristal, il s'agit des liaisons $\pi \dots \pi$ (La figure 15).

La distance Cg1-Cg2 dans l'anion $[\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ est de 2.8101 Å (Cg1 : Sn-O1-C1-C2-O2 et Cg2 : Sn-O5-C4-C3-O6).

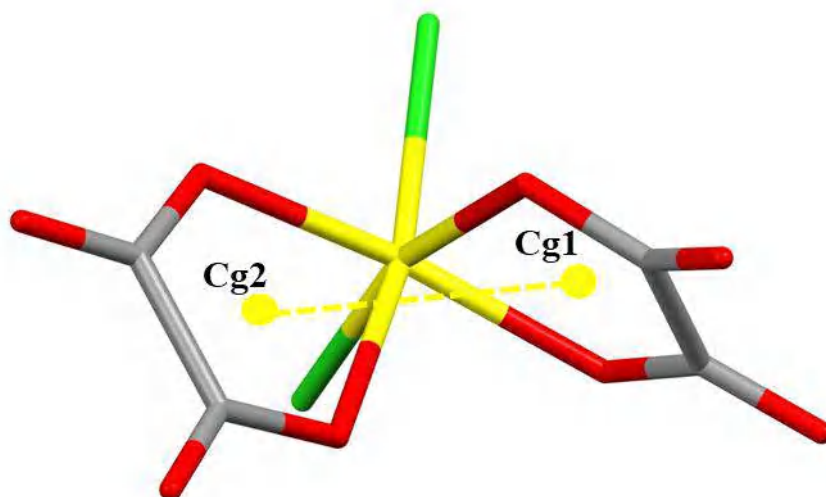


Figure 15 : Interaction $\pi \dots \pi$

3.5.9 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié deux structures à base de la même partie organique, il s'agit du ligand protonné $[\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2]^+$ où le groupement (NH_2) est en position ortho dans la première structure et en position para dans la seconde. L'anion est le même dans les deux structures, il s'agit du $[\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, il est constitué de deux ions oxalates et de deux ions chlorures coordonnés à l'étain. L'empilement dans la structure se fait par des successions de couches cationiques et anioniques. Cet empilement de couches se fait différemment selon le composé (position ortho ou para pour le groupement amine). Dans le premier complexe, les couches sont parallèles au plan (a, b) avec des couches anioniques à $a = 0$ et des couches cationiques à $c = \frac{1}{2}$. Dans le second composé, les couches se développent parallèlement au plan (b, c), avec des couches cationiques à ($b = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$) et des couches anioniques à ($b = 0$ et $\frac{1}{2}$).

Même si les deux structures ne semblent pas présenter de similitudes, au vu de leurs cristallisations dans deux groupes d'espace très différents, nous pouvons envisager une comparaison de mailles cristallines qui montrent des paramètres a et c proches et un paramètre double pour la seconde structure (ce qui donne sur un volume double). La

cohésion du cristal dans les deux structures est assurée, d'une part, par des liaisons hydrogène de type C-H...O, N-H...O et C-H ...Cl, et par des interactions π ... π d'autre part.

3.5.10 Références :

- [1] VI. Leussink, X. Montalban, HP.Hartun. *CNS drugs*;32, 637–651, (2018).
- [2] L. Horton, A. Conger, D. Conger, et al. *Neurology*;80, 1862–1866, (2013).
- [3] SA .Morrow, H. Rosehart, AM. Johnson. *Mult Scler Relat Disord*, 11, 4–9, (2017).
- [4] SD. Bricher, L. Filli, O. Geisseler, et al. *J Neurol*, 265, 1016–1025, (2018).
- [5] KC. Hayes, AR. Blight, PJ. Potter, et al, *Paraplegia*, 31, 216–224, (1993).
- [6] JF. Iaci, TJ. Parry, Z. Huang, et al. *Stroke*, 44, 1942–1950,(2013).
- [7] JS. Trimmer, KJ. Rhodes. *Annu Rev Physiol*, 66, 477–519, (2004).
- [8] S. Rodríguez-Rangel,AD.Bravin, KM. Ramos-Torres, P.Brugarolas, JE. Sánchez-Rodríguez. *Sci Rep*, 10, 52, (2020).
- [9]O. Kristina Kvashnina, M.Sergei Butorin. *Chem. Commun*,58, 327-342, (2022).
- [10] W. Huynh, H. Pickering, J. Howells, et al. *Clin Neurophysiol*, 127, 2636–2642, (2016).

Chapitre 3:**Synthèse, caractérisation et étude structurale du composé hybride : $2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2\text{Sn}$** **3.5.11 Introduction:**

Nous avons déjà présenté, dans le chapitre 2 de la partie II.1, l'intérêt du ligand amine pyrimidine par ses activités biologiques [1-4] et pharmaceutiques [5-10].

Dans ce chapitre, nous allons présenter, la synthèse, la caractérisation structurale et l'étude du réseau des liaisons hydrogène d'un composé obtenu avec un autre dérivé d'amine pyrimidine, il s'agit en l'occurrence du 2-Amino-4-méthoxy-6-méthylpyrimidine. Ce ligand, combiné avec le chlorure d'étain et en présence de l'acide oxalique, nous a permis d'isoler un nouveau composé hybride.

3.5.12 Synthèse, caractérisation par spectroscopie infrarouge de $2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ **3.5.12.1 Synthèse du composé :**

Le mode opératoire est le même que dans les deux chapitres précédents, en considérant le rapport molaire (Acide oxalique : Ligand : $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 2 : 2 : 1). Le schéma réactionnel est comme suit :

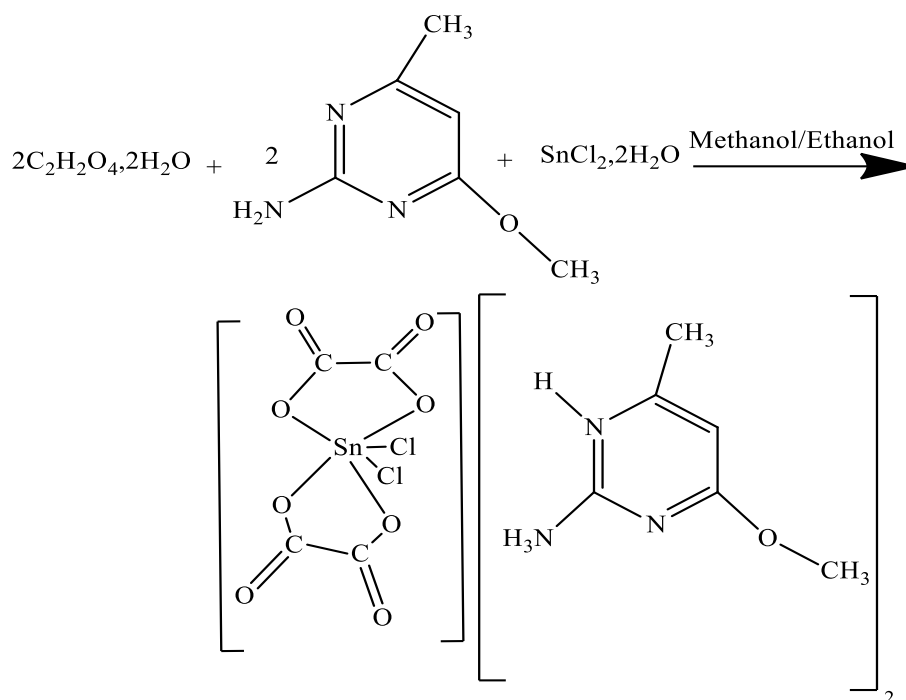


Schéma réactionnel simplifié du composé X

3.5.12.2 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier :

La caractérisation IR pour le composé (le 2-Aminuim-4-methoxy-6-methylpyrimidinium cis dichloro bis oxalato stannate(IV)) a été réalisé sur un spectromètre le « transformée de Fourier Agilent Cary 600 » dans la gamme 4000-400 cm^{-1} (Figure 1).

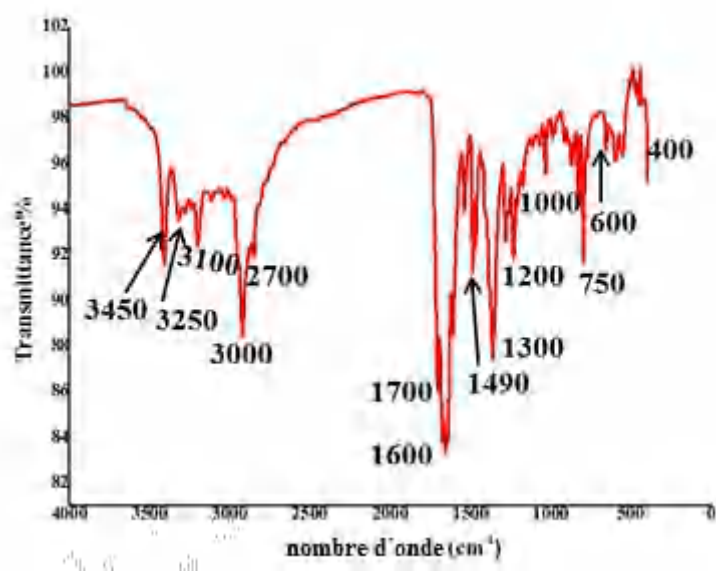


Figure 1 : Spectre IR de composé 2-Aminuim-4-methoxy-6-methylpyrimidinium cis dichloro bis oxalato stannate(IV)

Tableau 1 :Bandes de vibrations dans le composé X

Le Tableau 1 montre les différentes bandes de vibrations pour notre composé. Les déplacements des pics par rapport aux valeurs normales sont probablement dus au fait que les interactions des liaisons hydrogène.

ν (cm ⁻¹)	Bandes de vibrations
ν (NH ₃) ⁺ _{sym}	3450
ν (NH) ⁺	3100
ν (C-N)	1200
ν (C=N, C=C, C-C) _{valence}	1600-1200
ν (C-O) _{élongation}	1000
ν (CH ₃)	3100
ν (C=C) _{élongation}	1600
ν (C=N-C), C-C=N),(C=C-C)	1000-500
ν (COO ⁻) _{sym} élongation	1704-1681
ν (COO ⁻) _{asym} élongation	1334-1336
ν (Sn-O); (Sn-Cl)	[500 - 400]

3.5.13 Enregistrement des intensités et étude Cristallographique:

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats des affinements sont consignés dans le Tableau 2.

3.5.13.1 Résolution des structures cristallines :

Les solutions des structures ont été données par le programme Sir92 puis affinées à l'aide du programme SHLEXL97. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ont été placés géométriquement, les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et des fonctions amine ont été localisés sur les cartes de différences de Fourier.

Tableau 2 : Données cristallographiques et résultats des affinementsX

Composé	X
Formule	$2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O})\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$
Mr (g/mol)	648.01
Temperature(K)	293
Longueur d'onde	0.71073
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a (Å)	15.7768 (17)
b (Å)	9.6402 (10)
c (Å)	16.5424 (17)
α (°)	90°
β (°)	101.472 (6)°
γ (°)	90°
V (Å³)	2465.7 (5)
Z	4
D_x	1.746
Réflexions collectes	12757
Réflexions Independantes / R_{int} [F0 ≥ 4σ(F0)]	4064/0.028
Data/restraints/paramètres	5010/ 0/159
Reflections avec [I > 2σ(I)]	3373
R1 / wR2 [I > 2σ(I)]	0.033/0.083
G.O.F	1.11
Δρ_{max} / Δρ_{min} (e Å³)	0.97/−0.86
θ_{max}/θ_{min}(°)	31.4°/4.5°
h	−22 → 22
k	−14 → 11
l	−22 → 24

3.5.14 Structure moléculaire du composé $2(C_6H_{11}N_3O)SnCl_2(C_2O_4)_2$:

L'unité asymétrique du composé X est constituée d'un atome d'étain, en position spéciale (sur un centre d'inversion), relié à un atome de chlore (en position générale) et un seul anion oxalate. Un ligand organique protonné $[C_6H_{11}N_3O]^{2+}$ complète cette unité asymétrique et assure ainsi la neutralité électrique de l'ensemble (Figure 2).

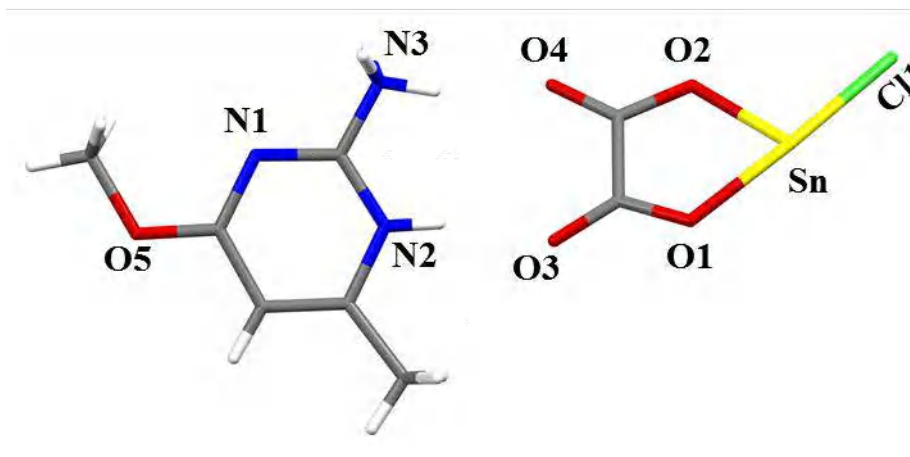


Figure 2 : Unité asymétrique du composé X

Etant sur un centre d'inversion, l'étain va engendrer un autre chlore et un second oxalate est également généré par symétrie pour donner l'anion $[SnCl_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ (Figure 3).

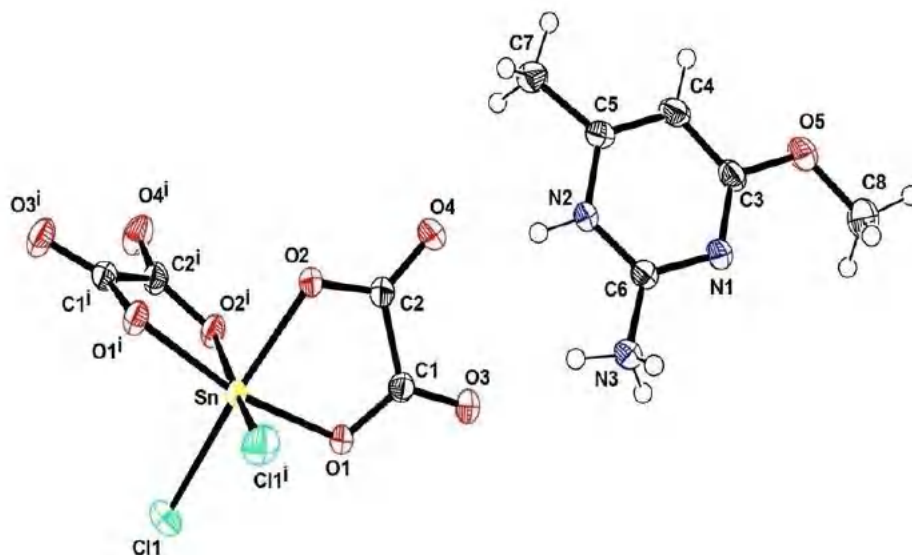


Figure 3: Ortep du composé X

Au vu du centre d'inversion, de la position spéciale de l'atome d'étain et compte tenu du nombre de motifs Z, la maille élémentaire du composé X contient quatre groupements formulaires $[(C_6H_{11}N_3O)^{2+} [SnCl_2(C_2O_4)_2]^{2-}]$ (Figure 3 et 4)

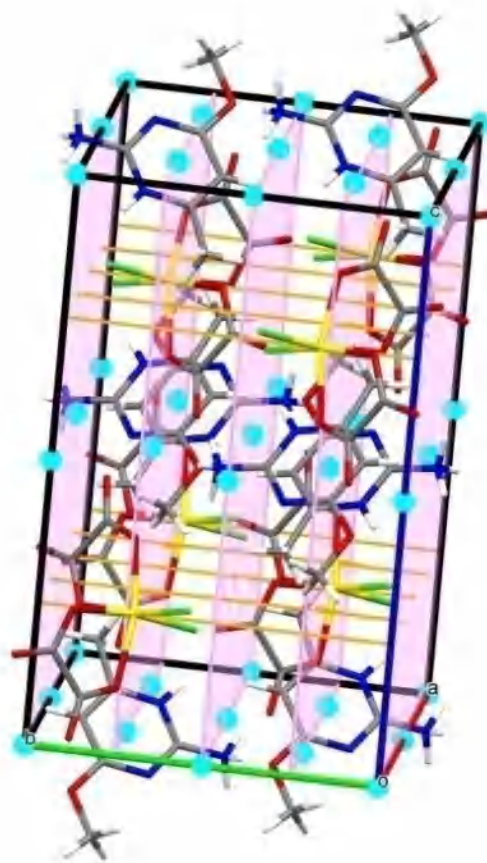


Figure 4 :Maille élémentaire du composé avec les éléments de symétrie.

3.5.15 Enchaînement la structure cristalline du composé X :

La projection de la structure sur le plan (a, c) (Figure 5), montre un empilement de couches anioniques (octaèdres $[\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$) et de couches cationiques $[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O})]^{2+}$. Ces successions de couches sont parallèles au plan (a, b) :

- Couches anioniques à : $c = 1/4$ etc $= 3/4$
- Couches cationiques à : $c = 0$ et $c = 1/2$

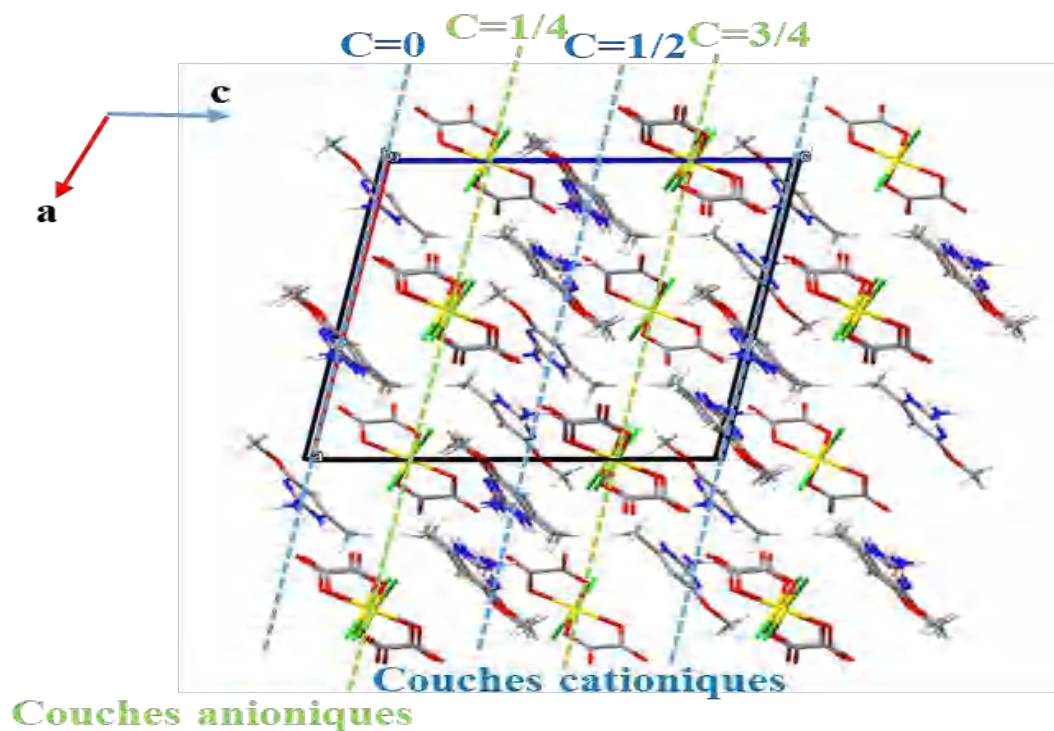


Figure 5: Projection, en légère perspective, du composé X sur le plan (a, c).

3.5.16 Cohésion dans la structure :

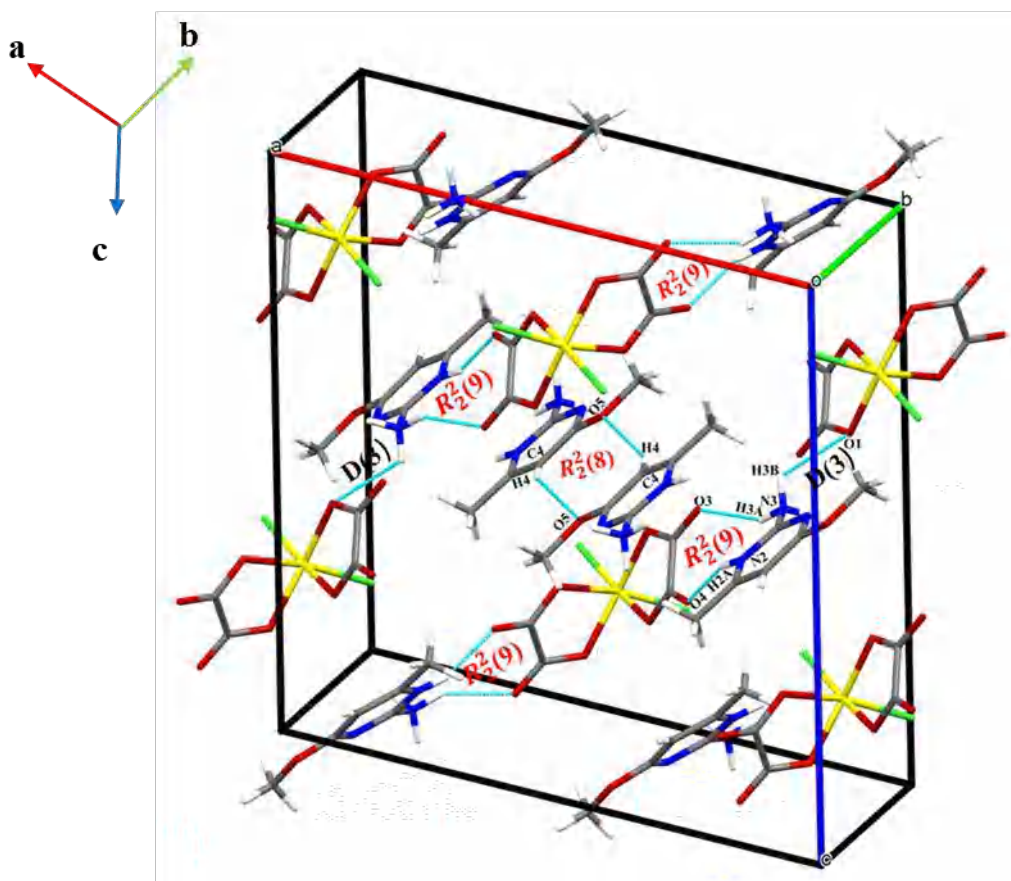
Les couches cationiques et anioniques sont reliées entre elles par des interactions hydrogène de types $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ et $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ (Tableau 3 et Figure 6).

Tableau 3: Liaisons hydrogène dans la structure

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N3—H3B...O1 ⁱⁱ	0.89	2.56	2.999 (3)	112
C4—H4...O5 ⁱⁱⁱ	0.93	2.59	3.404 (3)	146
N2—H2A...O4	0.86	1.93	2.752 (2)	160
N3—H3A...O3	0.89	2.09	2.896(3)	149

Les codes de symétries : (ii) $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$; (iii) $-x, -y, -z+1$.

La figure 6 montre les différentes liaisons hydrogène présent dans notre structure avec les différentes cycles de motifs $R_2^2(9)$, $R_2^2(8)$ et des chaines finies D(3).

**Figure 6 : Motifs des liaisons hydrogène présent dans la structure**

L'interaction $\text{Sn}-\text{Cl}1 \dots \pi$, entre un chlore de l'anion et le cycle d'un cation, vient renforcer la cohésion dans le cristal. La distance $\text{Sn}-\text{Cl}1 \dots \text{Cg}3$ est de $3.6859(12) \text{ \AA}$, ($\text{Cg}3$: $\text{N}1-\text{C}3-\text{C}4-\text{C}5-\text{N}2-\text{C}6$)(Figure 7).

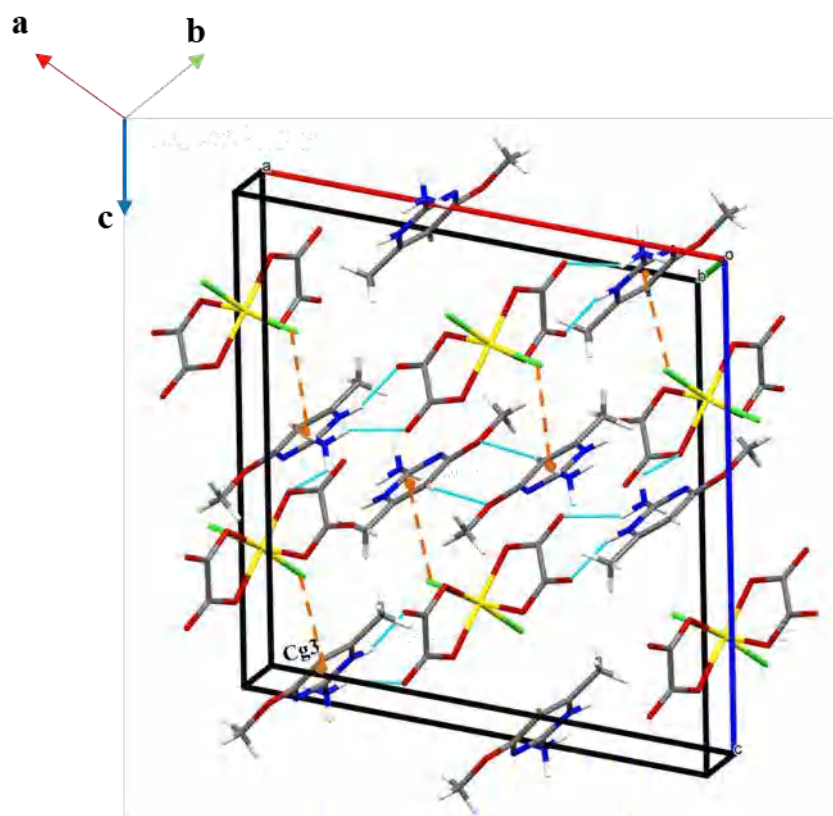


Figure 7 : Interactions Sn-Cl... π

3.5.17 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la cinquième structure dans la série à base d'oxalate où l'anion est l'octaèdre $[\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$. La partie organique est représentée par le cation $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}]^{+2}$, en l'occurrence le 2-Aminium-4-méthoxy-6-méthylpyridinium. La structure cristallise dans le groupé d'espace $\text{C}2/\text{c}$.

Les couches anioniques et cationiques se développent parallèlement au plan (a, b). Les couches anioniques se trouvent à ($c = 1/4$ et $3/4$) et les couches cationiques à ($c = 0$ et $1/2$).

La cohésion et la stabilité de la structure sont assurées par des interactions hydrogène de types $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ et $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ des réseaux tridimensionnels de Liaisons hydrogène. D'autres interactions de type $\text{Sn}-\text{Cl}\cdots\pi$, viennent renforcer l'édifice cristallin.

3.5.18 Références :

- [1] T. P. Selvam, C. R. James, P. V. Dniandev, and S. K. Valzita,” Research in Pharmacy, vol. 2, no. 4, pp. 01–09, (2012).
- [2] M. Asif, Transactions on Organic Chemistry, vol. 1, no. 1, pp. 1–10, (2014).
- [3] S. Lahmidi, E. H. Anouar, M. El Hafi et al., J Mol Struc, vol. 1177, pp. 131–142, 12,
- [4] I. M. Lagoja, Chemistry & Biodiversity, vol. 2, no. 1, pp. 1–50, (2005).
- [5] J. I. Segal and B. S. Brunnemann. Pharmacotherapy, vol. 17, no. 3, pp. 415–423, (1997).
- [6] A.G. E. Amr, A. M. Mohamed, S. F. Mohamed, N. A. Abdel Hafez, and A. E.-F. G. Hammam.” Bioorganic & Medicinal Chemistry, vol. 14, no. 16, pp. 5481–5488, (2006).
- [7] I. O. Zhuravel, S. M. Kovalenko, A. V. Ivachtchenko, K. V. Balakin, and V. Kazmirchuk. Bioorganic Medicinal Chemistry Letters, vol. 15, no. 24, pp. 5483–5487, (2005).
- [8] H. G. Sogukomerogullari, T. T. Tok, F. Yilmazi, I. Berber, and M. Sonmez, Turkish Journal of Chemistry, vol. 39, pp. 497–509, (2015).
- [9] M. Hafeez and M. Riaz, Applied Petrochemical Research, vol. 6, no. 4, pp. 307–340, (2016).
- [10] A. Sobola, G. Watkins, and B. van.” Journal of the Serbian Chemical Society, vol. 83, no. 7-8, pp. 809–819, (2018).

3.6 Chapitre 4:

Synthèse, caractérisation et étude structurale du composé hybride $2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2) (\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2\text{Sn}, 2\text{H}_2\text{O}$: composé XI

3.6.1 Introduction :

L'un des résultats obtenus dans les mélanges SnF_2 et ligands organiques que nous avons testés, en présence de $\text{H}_2(\text{C}_2\text{O}_4).2(\text{H}_2\text{O})$, est rapporté dans ce chapitre. Il s'agit d'une nouvelle structure qui présente, pour la première fois, un anion avec deux Fluor et deux oxalates. La consultation de la banque de données CSD (2022), n'a montré aucun composé avec cette configuration.

La caractérisation de ce composé par diffraction des rayons X sur monocristal et l'étude des liaisons hydrogène engendrées entre les différentes entités nous a permis de mettre en évidence la cohésion dans le cristal et de voir immerger des propriétés nouvelles, telle que l'optique non linéaire (ONL). D'un autre côté, nous avons eu la possibilité de faire des analyses des surfaces d'Hirshfeld de ce nouveau composé à base de phenantroline et de SnF_2 , en présence de l'acide oxalique.

Cette structure inédite a déjà fait l'objet d'une publication internationale de catégorie A, dans « Journal of Molecular Structure ». Nous avons jugé utile de joindre cet article au présent chapitre afin de mettre en évidence l'originalité de ce composé que ce soit du point de vue structurale ou propriétés intéressantes.

A la suite de cette publication, nous allons développer les différentes parties qui permettront une meilleure compréhension de la structure, de son empilement dans l'espace et des possibilités et de voir les différentes interactions qui permettent la cohésion dans le cristal.

C'est la première des structures parmi celles que nous avons présenté qui englobera des études complètes ; en l'occurrence l'étude des surfaces d'Hirshfeld, optique non linéaire jointe à des études théoriques, étude par diffraction des rayons X sur poudre.

3.6.2 Publication de la structure dans « Journal of Molecular Structure »



Synthesis, spectroscopic characterization, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, linear and NLO properties of new hybrid compound based on tin fluoride oxalate and organic amine molecule $(C_{12}N_2H_9)_2[SnF_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$

Rima Gheribi^a, Djebar Hadji^{b,c,*}, Rochdi Ghallab^a, Meriem Medjani^d, Meriem Benslimane^a, Chahrazed Trifa^a, Georges Dénès^e, Hocine Merazig^a

^aUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Département de Chimie, Université des frères Mentouri-Constantine 1, Constantine 25000, Algeria

^bDepartment of Chemistry, Faculty of sciences, University of Saida – Dr. Moulay Tahar, Saida 20000, Algeria

^cModelling and Calculation Methods Laboratory, University of Saida – Dr. Moulay Tahar, Saida 20000, Algeria

^dLaboratoire de Cristallographie, Département de Physiques, Université des frères Mentouri-Constantine 1, Constantine 25000, Algérie

^eLaboratory of Solid State Chemistry and Mössbauer Spectroscopy, Department of Chemistry and Biochemistry, Concordia University, 7141 Sherbrooke Street West, Montréal, QC H4B1R6, Canada



ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 July 2021

Revised 22 August 2021

Accepted 27 August 2021

Available online 30 August 2021

Keywords:

Tin fluoride

Crystal structure

Hydrogen bond

Spectroscopy

DFT

Hyperpolarizability

ABSTRACT

In this paper, a novel hybrid compound based on tin fluoride of bis 1,10-phenanthroline cis di fluoro bis oxalate stannate (IV) dehydrate formulated as $[(C_{12}N_2H_9)_2[SnF_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O]$ has been synthesized and characterized by powder and single X-ray diffraction (XRD), infrared (IR) and ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy. The title compound crystallizes in the triclinic system, $P\bar{1}$ space group with $a = 7.7863(2) \text{ \AA}$, $b = 9.8814(2) \text{ \AA}$, $c = 19.2398(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.196(1)^\circ$, $\beta = 94.695(1)^\circ$, $\gamma = 99.723(1)^\circ$, and $V = 1409.29(6) \text{ \AA}^3$. Their crystal structure can be described as an alternation between organic and inorganic layers along the axis. The structure stabilized by hydrogen bonding via the different entities for to form a three-dimensional network. The behavior of different intermolecular interactions has been investigated using Hirshfeld surface. The powder XRD data confirms the phase purity of the crystalline sample. The vibrational absorption bands were identified by IR spectrum and confirmed the presence of the different groups present in the structure. The optical properties of the crystal were studied by using optical absorption in UV-Vis spectrum. To elucidate the nonlinear optical (NLO) activity of the novel hybrid compound, density functional theory (DFT) method at different functionals (B3LYP, CAM-B3LYP, ω B97X-D, and M06-2X) has been used to calculate their dipole moment, linear polarizability, and first hyperpolarizability. The resulting compound shows a high hyper-Rayleigh scattering (HRS) first hyperpolarizability, which makes it suitable for optoelectronic and optical devices.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The one strategic goal in the wide world of technology for materials it focused to create novel structures with an interesting application in different fields. Though the literature in recent years, compounds having an extended network structures [1] based on inorganic-organic hybrid materials have a great deal of attention due to a predictable structure with different properties [2–4], dielectric [5], optoelectronic [6], development of low-cost photovoltaic devices [7]. Magnetic [8], electrical [9], optical properties

[10–13], development of fabrication techniques [14–16] and presented application in the areas of catalysis, and separation processes [2]. The inorganic part of hybrid materials when using tin as metal are studied in several reviews [17], and gives a good impact on medicine in addition to the biological activities and also for therapeutic potential has shown interesting results [18–20]. The coordination of Sn(IV) [21] with halogen atoms plays an important role in the development of antitumor activity [22]. The treatment of some illness has used inorganic tin drugs such as of jaundice, cancers, and wet age-related macular degeneration (AMD) which is a leading cause of blindness in older adult, whereas organotin halides and their complexes with amines and other ligands exhibit borderline activities against P388 and L1210leukaemia [23–25]. The

* Corresponding author.

E-mail address: djaber.hadji@univ-saida.dz (D. Hadji).

good choice of ligand like a phenanthroline where have amine groups and a precursor dicarboxylate acid, which exhibit properties that combine with the functionality of the organic amine. Thus, gas sorption, luminescence, and catalytic behavior have been observed in many carboxylates [3], and tin as metal has influence to create a new property. The oxalate molecules formed a complex with SnF_2 and the protonated molecule is interconnected by hydrogen bonded to form a height dimensionality of supramolecular framework [1]. In this work, we present the synthesis of a new hybrid compound, namely, bis 1.10-phenanthrolineium cis di fluoro bis oxalate stannate (IV) dehydrate $[(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_9)_2[\text{SnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]2\text{H}_2\text{O}]$. The crystal structure was carried out by single crystal XRD and the phase purity of the crystalline sample was studied by powder XRD. The Hirshfeld surface showing the different intermolecular interactions. A vibrational study by FTIR spectroscopy and optical properties were also performed by UV-Vis. We studied theoretically the NLO properties of the $[(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_9)_2[\text{SnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]2\text{H}_2\text{O}]$ by DFT at different functionals. We also sought to study the frontier molecular orbital energy, the location, and the nature of the isosurfaces of these orbitals.

2. Experimental

2.1. Materials and measurements

All reagents and solvents were purchased from commercial sources and used as received. The phase purity of compound was confirmed by powder XRD measurement (Fig. 2), the data were collected on a PANalytical X'Pert PRO X-ray powder diffractometer at room temperature using $\text{Cu K}\alpha$ radiation. The 2θ scan range was $10.0086\text{--}79.9876^\circ$ with a step size on 2θ of 0.0130° . The IR spectrum was collected on an Agilent Cary 600 series FTIR spectrometer in the range $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ using a pure crystalline sample. UV-Vis spectrum was recorded on optizen 2120 UV in the range $200\text{--}800\text{ nm}$ using DMSO as solvent.

2.2. Synthesis of $(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_9)_2[\text{SnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]2\text{H}_2\text{O}$

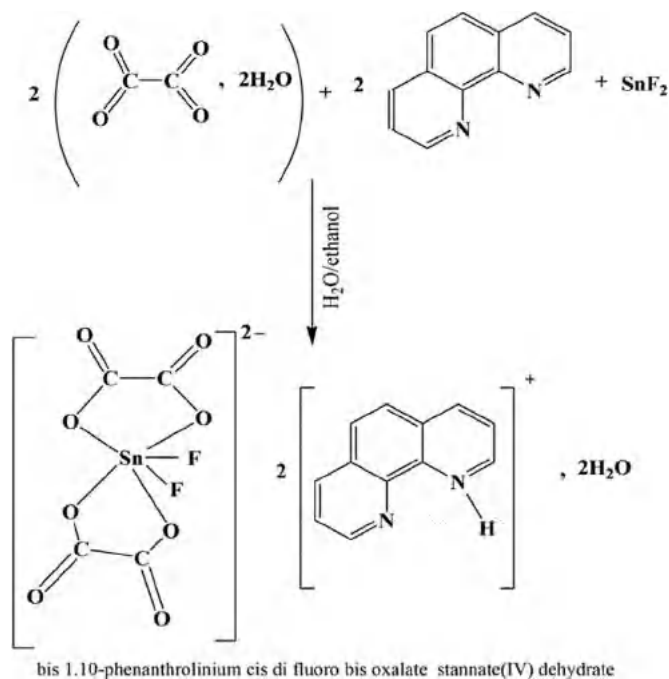
Oxalic acid dihydrate (0.1764 g, 1.4 mmol) and 1.10-phenanthroline (0.1802 g, 1 mmol) were dissolved in 20 ml of ethanol, tin (II) fluoride (0.1566 g, 1 mmol) was dissolved in 10 ml of distilled water. And we added the solution of tin (II) fluoride to oxalic acid and a 1.10phenanthroline. The mixture still stirring at room temperature for 24 hours after recrystallization in ethanol solvent. After evaporation for two months yielded colorless crystal were that manually separated under a polarizing light microscope (Scheme 1).

The colorless crystals are shown in Fig. 1.

The similarity pattern of the calculated from the single crystal X-ray using Mercury program and the experimental one confirms a pure phase for the compound synthesis. It should be noted that exist a very small number of non-overlapping peaks in very low intensity are probably a result of the preferential orientation effect of the poly crystalline powder sample [26].

2.3. Single-crystal XRD

A single crystal of compound $[(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_9)_2[\text{SnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]2\text{H}_2\text{O}]$ was selected under a polarizing microscope for subjected to structural analysis by XRD using Bruker APEX II diffractometer automatic four-circle equipped with a CCD detector 2D at 293 K with a graphite monochromator using $\text{Mo K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.710\text{ \AA}$). The structure was solved by direct methods with Sir 92 [27], all atoms non-H were refined anisotropically with Schlex-97 [28] and refined by full-matrix least-squares on F^2 using wingX [29]. The H atoms were located in difference Fourier maps for water molecules



Scheme 1. Synthesis of $(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_9)_2[\text{SnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]2\text{H}_2\text{O}$.



Fig. 1. Photograph of $[(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_9)_2[\text{SnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]2\text{H}_2\text{O}]$ single crystals.

and protonated nitrogen atoms refined isotropically but for carbon atoms were introduced by calculating the position and treated as riding on their parent atom with $\text{C-H} = 0.93\text{ \AA}$ and $U_{\text{iso}} = 1.2 U_{\text{eq}}$. All absorptions were corrected with the SADABS program. The asymmetric unit was drawn with ORTEP-3 [30] but the others figures were drawn by Mercury 4.1.0 program [31]. Crystallographic parameters for the structural analysis reported in this work are also deposited in Cambridge Crystallographic Data Centre Deposition Number (CCDC 2096806). The basic Crystallographic Data details are summarized in Table 1. Molecular structures of compound are illustrated in (Fig. 3).

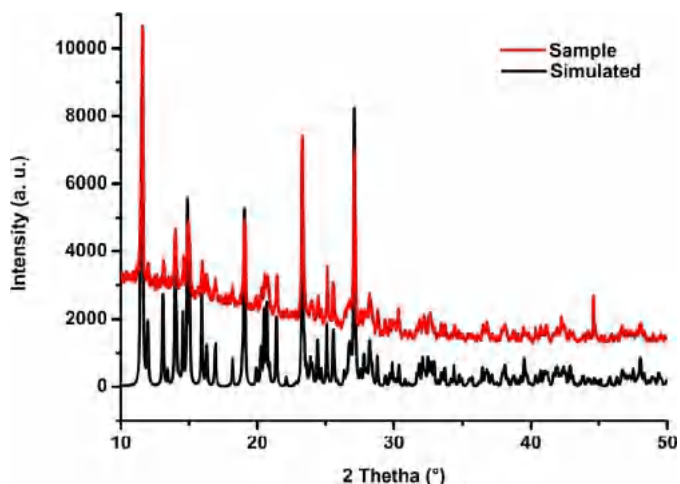


Fig. 2. Simulated and experimental powder XRD patterns of $[(C_{12}N_2H_9)_2[SnF_2(C_2O_4)_2]2H_2O]$.

Table 1

Crystallographic data for $[(C_{12}N_2H_9)_2[SnF_2(C_2O_4)_2]2H_2O]$.

Empirical formula	$[(C_{12}N_2H_9)_2[SnF_2(C_2O_4)_2]2H_2O]$
Formula weight ($g\ mol^{-1}$)	731.19
Temperature (K)	296
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	7.7863(2)
<i>b</i> (Å)	9.8814(2)
<i>c</i> (Å)	19.2398(5)
α (°)	103.196(1)
β (°)	94.695(1)
γ (°)	99.723(1)
<i>Z</i>	2
<i>V</i> (Å ³)	1409.29(6)
Density calculated ($Mg\ m^{-3}$)	1.723
Independent parameters	406
Range for data collection	$\Theta_{min} = 3.1^\circ$, $\Theta_{max} = 35.7^\circ$
Absorption coefficient (mm^{-1})	0.99
<i>F</i> (000)	732
Reflections measured –independent	47568–12972
<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)];	0.028; 0.035; 0.100
<i>S</i> (<i>GOF</i>)	1.18

3. Results and discussions

3.1. Structural study

The XRD shows that a single crystal structure of the compound $[(C_{12}N_2H_9)_2[SnF_2(C_2O_4)_2]2H_2O]$ was crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$ with two formulas in the unit cell $Z = 2$. The asymmetric unit contains two protonated cations $[C_{12}N_2H_9]^+$ an octahedron of anion $[SnF_2(C_2O_4)_2]^{-2}$ and two free water molecules are showed in the ORTEP representation (Fig. 3). All atoms in the unit occupied the general position the bond lengths and angles in the structure are summarized in Table 2.

We can describe the crystal structure of the title compound which composed of alternating between of inorganic chain contains octahedral of anions $[SnF_2(C_2O_4)_2]^{-2}$, free water molecules and chain of protonated cations $[C_{12}N_2H_9]^+$, each entities are symmetrical with the same type by the inversion center (Fig. 4). The Sn(IV) atom in octahedral of anion $[SnF_2(C_2O_4)_2]^{-2}$ is six coordinated with two atoms of fluoro ion forming Sn–F bonds and two molecules of oxalic acid where each oxalic acid Chelate the metal by two bonds of oxygen forming Sn–O bonds by this two types of bonds (two of Sn–F and four of Sn–O) the metal forms a quasi-regular octahedral geometry. The distances of Sn–F are varying in the average (1.948; 1.964 Å) and for Sn–O = 2.0654; 2.0967 Å. The bond of Sn–O and Sn–F are some different which mentioned in the literature [33–35], caused to the different interactions of hydrogen bonds. The values of angle and distance around the Sn atom is mentioned in (Table 2) and give irregular octahedral geometry parallel to the axis [111] presented in the (Fig. 5). About the organic part which contains phenanthroline has ability to protonate in the acid medium where the protonation of phenanthroline can take place in two endocyclic nitrogen atoms but in our case only one nitrogen atom is protonated, the C–C distances range are 1.357 to 1.412 Å for two cycles of pyridine and for cycle phenyl are 1.332 and 1.445 Å. The C–N distances are 1.318 to 1.362 Å.

The protonation confirmed in the one of nitrogen atom by pyridine because the pyridinium cations always possess an expanded angle of C–N–C [22]; in comparison with the parent pyridine. The C–N–C angle is in range of 116.3 and 116.73° but when nitrogen protonated the angle will be 122.39 to 123.1°. The Bonds distances and angles for the compound are summarized in (Table 2). The propagation of supramolecular architecture [32] is ensured in

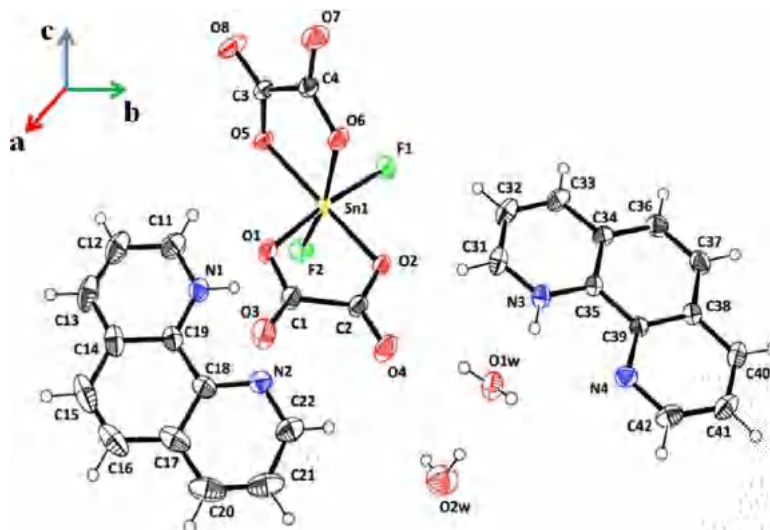


Fig. 3. ORTEP representation of the unit asymmetric $[(C_{12}N_2H_9)_2[SnF_2(C_2O_4)_2]2H_2O]$, ellipsoids are drawn at 50% probability.

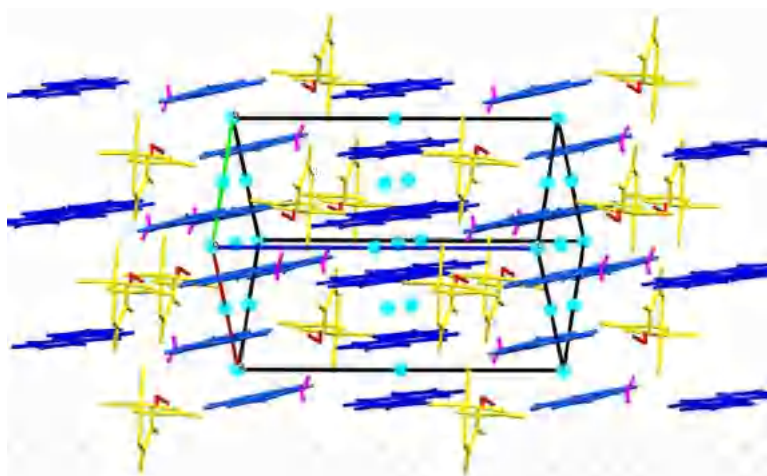


Fig. 4. Projection of organic–inorganic layers of $[(C_{12}N_2H_9)_2][SnF_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ showing the same colors in the symmetry equivalence between the different entities and the symmetry elements in light blue circle (inversion center).

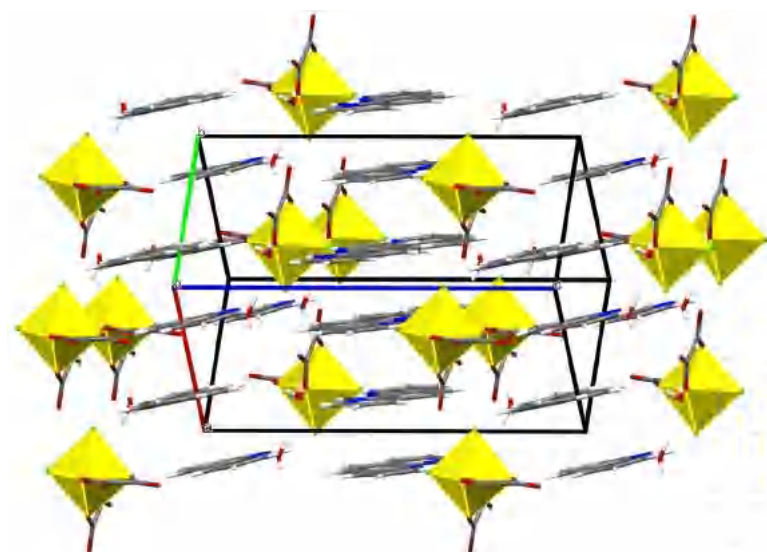


Fig. 5. Perspective view of the crystal structure of $[(C_{12}N_2H_9)_2][SnF_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$, showing the alternation between organic and inorganic anions into columns running with polyhedron of anion along the $[111]$ axis and free water molecule.

Three-dimensional arrangement by different hydrogen bonds presented in the structure (Table 3). The one dimensional of structure are ensured by weak interaction of hydrogen bonding expands parallel to $[110]$ between the molecular unit of phenanthroline $[C_{12}N_2H_9]^+$ as donor and oxygen atoms of water molecules as acceptor form finished chain $D(3)$ by interaction of $C37-H37...O2w$, $C22-H22...O2w$ and cycle of motif $R_2^1(4)$ by $C11-H11...O2w$, $C12-H12...O2w$ (Fig. 6), and between the cation and the anion by $C42-H42...O$ interaction (Cgi14: Sn O5 C3 C4 O6) symmetry code: $-x, -y, 1-z$ (Fig. 12)

The water molecules are connected between them $O2w-H21...O1w$ and by moderate hydrogen bonds depending on the qualification of Steiner [36] between the oxygen of the anionic unit $[SnF_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ by contribution of $O2w-H22w...O6$, $O1w-H12w...O8$, $O1w-H11w...O4$, $O2w-H21...O1$ and the short distance of $F2...O7$ ($d = 2.85 \text{ \AA}$) formed cycle of motif $R_3^2(23)$, cycle of motif $R_1^2(4)$ formed between the interaction of $O1w-H11w...O4$ and $O1w-H11w...O2$ and a $R_3^3(11)$ formed by $O2w-H22w...O6$, $O2w-H21w...O1w$, $O1w-H11w...O2$ and interaction of $F2...O7$. This differ-

ent motif of hydrogen bonding is parallel of plan (001) ensured the two-dimensional supramolecular lattice (Fig. 7).

For ensured the cohesion of three-dimensional network of the structure, Fig. 8. showed protonated cations of phenanthroline which are connected by hydrogen bonds with the anionic unit $[SnF_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ formed cycle of motif $R_2^1(4)$ between $C13-H13...O3$ and $C13-H13...O1$ and cycle of motif $R_8^5(29)$ by $C20-H20...O4$, $C13-H13...O3$, $N1-H1...F2$, $C42-H42...F2$, $C42-H42...F1$, $N3-H3...N4$, $C31-H31...O2$ and $N1-H1...N2$ and by $C32-H32...F1$, $C31-H31...O2$ and $R_2^2(7)$. An intramolecular interaction in the organic molecule of phenanthroline $N1-H1...N2$ and $N3-H3...N4$ formed cycle of motif $S(5)$ (Fig. 9). The hydrogen bonds were presented in (Fig. 10a–c) of types $C-H...F$ and $C-H...O$ formed cycle of motif $R_4^4(24)$ (see Fig. 10a) and cycle of motif $R_2^2(7)$ (Fig. 10b and c) presented three cycles of motif $R_2^2(7)$, $R_4^3(13)$, $R_2^2(9)$. The interaction $\pi... \pi$ of phenanthroline ring (distance < 3.80) are participated also for ensure the three-dimensional network of structure (Table 4 and Fig. 11).

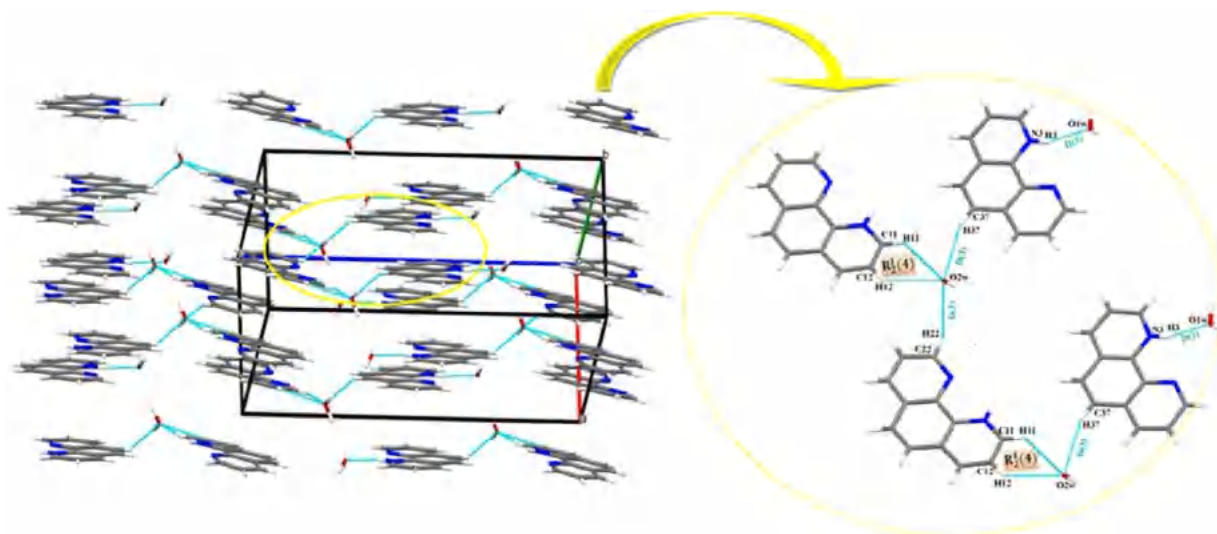


Fig. 6. 1D hydrogen-bonded supramolecular network present in $[(C_{12}N_2H_9)_2[SnF_2(C_2O_4)_2]2H_2O]$ formed by mixed water-cation (and anions molecules have been omitted for clarity).

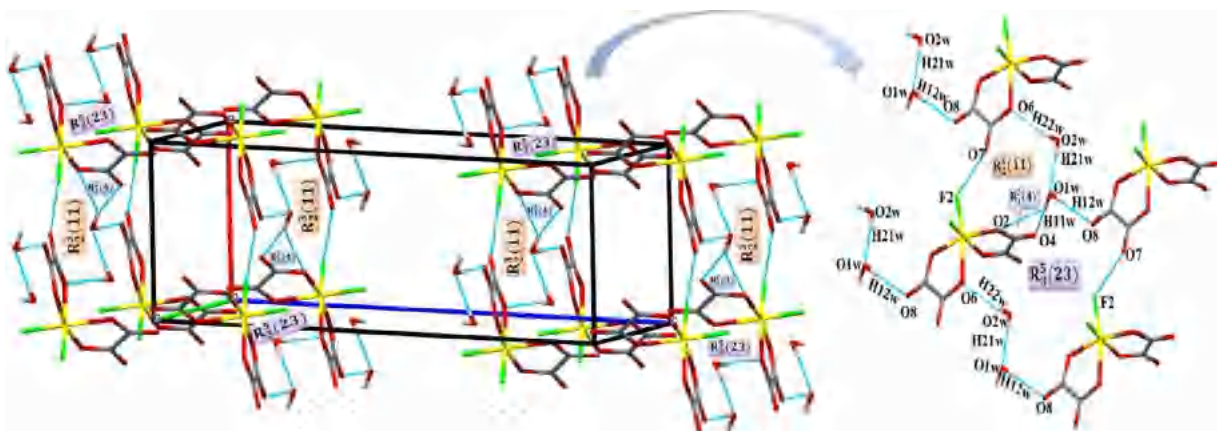


Fig. 7. 2D hydrogen-bonded supramolecular network present in $[(C_{12}N_2H_9)_2[SnF_2(C_2O_4)_2]2H_2O]$ formed by mixed inorganic-water layers (organic molecules have been omitted for clarity).

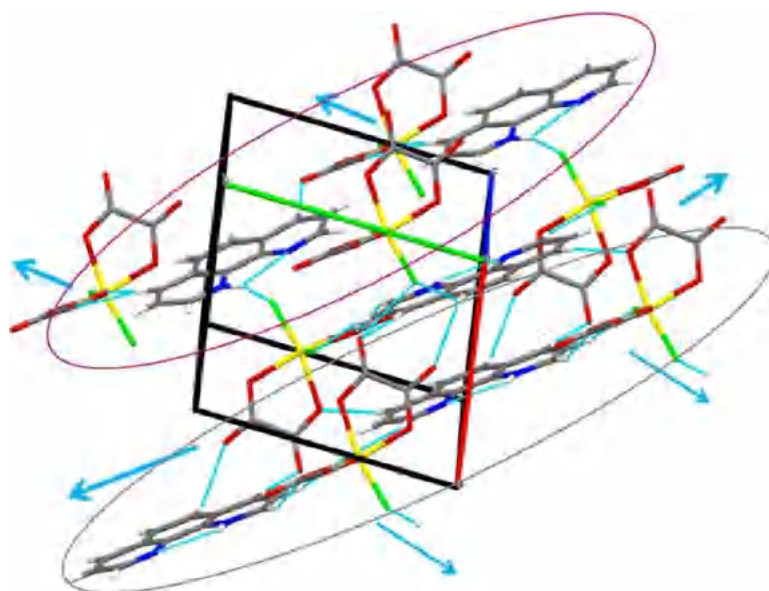


Fig. 8. 3D hydrogen-bonded supramolecular network present in $[(C_{12}N_2H_9)_2[SnF_2(C_2O_4)_2]2H_2O]$ formed by mixed anion-cation (and water molecules have been omitted for clarity).

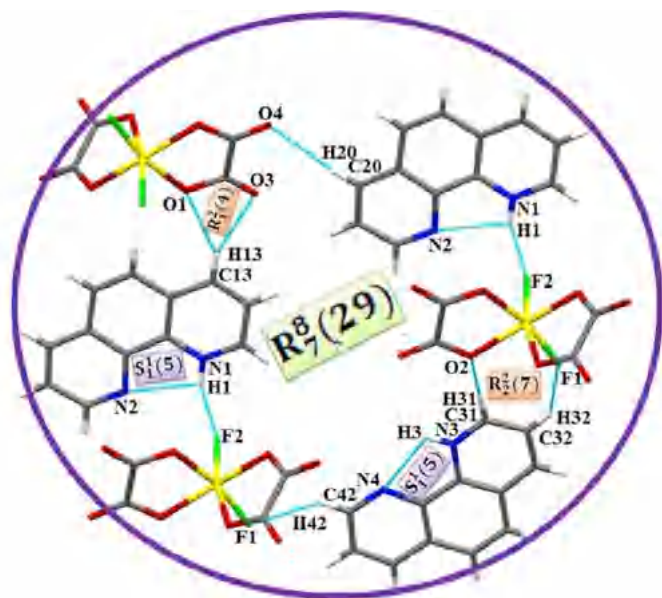


Fig. 9. 3D motif of hydrogen-bond present of $[(C_{12}N_2H_9)_2[SnF_2(C_2O_4)_2]2H_2O]$ formed by mixed inorganic-organic layers.

3.2. Vibrational Study

Complementary information about molecular structure, IR spectroscopy analysis is still good tool to know the functional groups presented in the compound. Fig. 13 and Table 5 show the differ-

ent modes of vibration presented in the compound. A free water molecule in the hybrid compounds can vibrate in different case in the structure [37] assigned in three modes of vibration of symmetric stretching $\nu_1 = 3650\text{ cm}^{-1}$, asymmetric stretching $\nu_3 = 3742\text{ cm}^{-1}$ showed at high wave numbers and bending mode of the covalent bonds $\nu_2 = 1588\text{ cm}^{-1}$. The experimental specter of IR assigned that two bands at $3573, 3359\text{ cm}^{-1}$ these are for both ν_1 and ν_3 vibration mode stretching of water. These values of wave numbers are presented somewhat due to the intermolecular interaction hydrogen bonding with the water molecule (Table 3). A bending mode of δ (H–O–H) can detected at 1595 cm^{-1} is agreed with literature shifted in 1595 cm^{-1} . The two types of vibration modes wagging and rocking for the free H_2O according to the literature are shifted in the ranges of $450\text{--}540\text{ cm}^{-1}$ and $630\text{--}915\text{ cm}^{-1}$ [38]. The Wagging (H_2O) mode presented in the spectrum at 596 cm^{-1} and the IR band for ρ (H_2O) are assigned at 718 cm^{-1} . We can take into consideration that the values are different with the literatures because of the presence of intermolecular interaction types of hydrogen bonds which are involved by the oxygen atoms of the two free water molecules.

The stretching vibration of C–H presented is defined in the region of $3100\text{ to }3000\text{ cm}^{-1}$ [39] the elongation vibrations of C–H for this structure is detected at 2900 and 2928 cm^{-1} and the second type of vibration C–H bending are assigned between the range of $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ was compatible with literature [40], and for the vibration bands represents valence vibration for C=C, C–N, C=N, and C=O are in the range of $1650\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. The deformation vibration of the aromatic ring of (C–C) and (C–N) absorbs in the rang $538\text{--}596\text{ cm}^{-1}$ and between $1230\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ presented the stretching vibration [41] at 798 cm^{-1} is presented

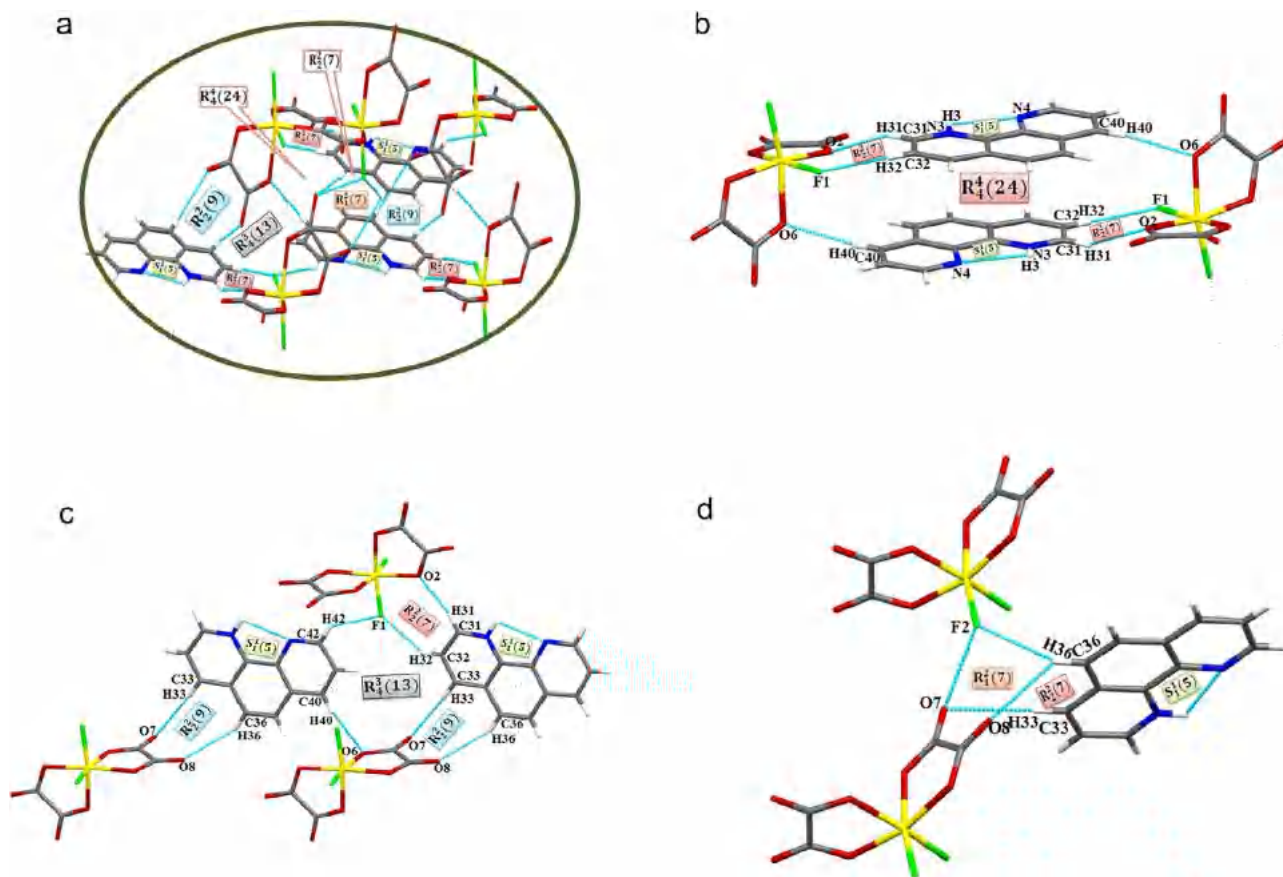


Fig. 10. 3D motif of different hydrogen bond present in $[(C_{12}N_2H_9)_2[SnF_2(C_2O_4)_2]2H_2O]$ formed by mixed inorganic-organic layers. Fig. 10a. Cycle of hydrogen bonds motif $R_4^1(24)$. Fig. 10b. Cycle of hydrogen bonds motif $R_2^1(7), R_2^2(7)$. Fig. 10c. Cycle of hydrogen bonds motif $R_2^2(7), R_4^1(13), R_2^2(9)$.

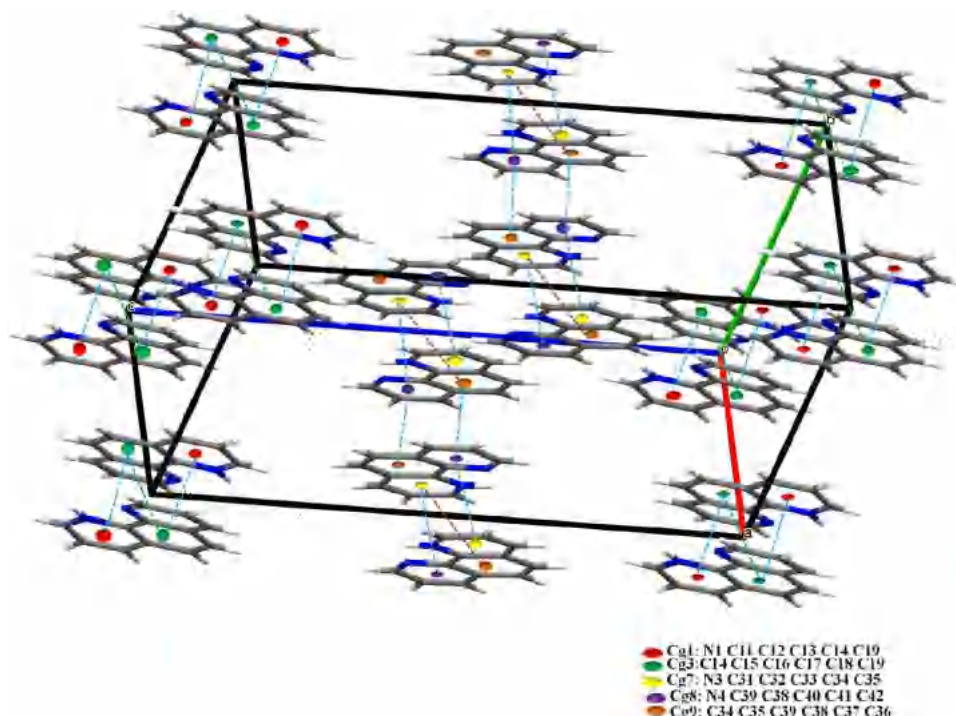


Fig. 11. Perspective view of the organic unit, showing the $\pi \dots \pi$ interaction between two phenanthroline rings. The water and $\text{SnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ molecules have been omitted for clarity.

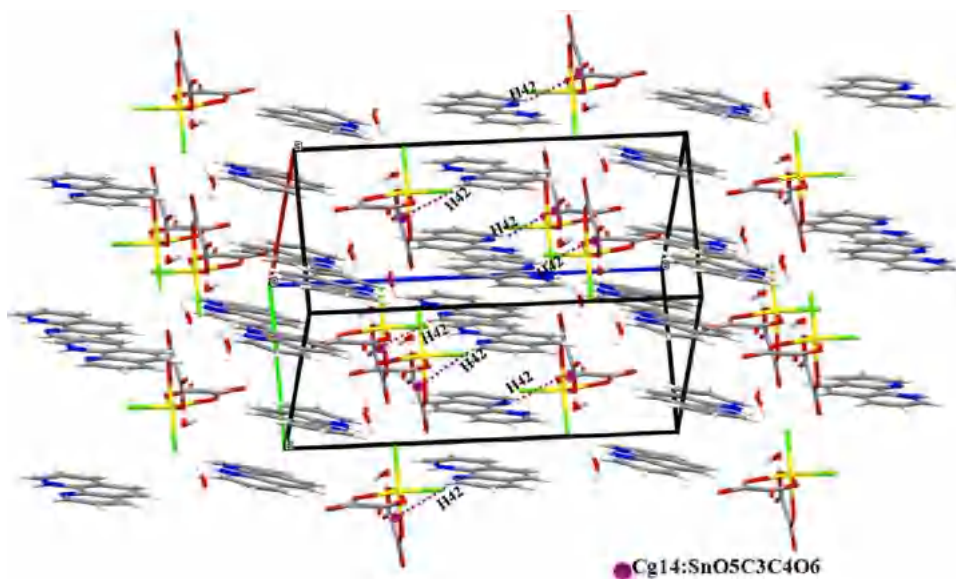


Fig. 12. Perspective view of the crystal structure of $[(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_9)_2][\text{SnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, showing the interaction $\text{C-H} \dots \pi$ along the C-axis.

to symmetrical stretching vibration of C–N. We are ascribed the ν (C=N–C), ν (C–C=N), ν (C=C–C) [22,42,43,58] are observed in the peaks between 538 and 1106 cm^{-1} . At 1542 cm^{-1} presented the vibration of N–H⁺. In the IR spectrum, there are two symmetrical peaks of the COO[−] at 1704/1681 cm^{-1} represent symmetric stretching vibration and 1334/1336 cm^{-1} represent asymmetric stretching vibration also for the participation of oxygen atom in the hydrogen bond influences the value of the vibration of COO[−]. According to the literature of compound containing tin as metal it takes the short wave length as the mode of vibration of halogenated tin [44] and oxygen tin which are 460 cm^{-1} and 493 cm^{-1} .

3.3. Optical properties

To study the electronic absorption of the compound $[(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_9)_2][\text{SnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the UV–Vis spectrum (Fig. 14) was measured with concentration of the compound 10^{−5} M in DMSO as solvent in the range of UV–Vis [200–800 nm]. But we have only one intense signal of absorption is assigned in Near UV [200–400 nm] at 275 nm (4.51 eV) related to n– π^* transition. This transition results from the passage of an electron from non-binding OM to an anti-bonding OM π^* , it is observed generally for molecules containing a hetero atom carrier of free electronic doublets (n) belonging to an unsaturated system. So, this type of

Table 2
Selected experimental bond distances and angles in
[(C₁₂N₂H₉)₂[SnF₂(C₂O₄)₂]2H₂O].

Distances (Å)	
C11–C12	1.382(4)
C11–N1	1.331(3)
N1–C19	1.358(3)
C19–C14	1.405(3)
C14–C13	1.408(4)
C13–C12	1.357(5)
C19–C18	1.429(3)
C18–C17	1.412(3)
C17–C16	1.445(4)
C16–C15	1.332(5)
C15–C14	1.430(4)
C17–C20	1.397(4)
C20–C21	1.366(5)
C21–C22	1.396(4)
C22–N2	1.320(3)
N2–C18	1.359(3)
C31–C32	1.387(3)
C32–C33	1.366(3)
C33–C34	1.410(3)
C34–C35	1.404(2)
C35–N3	1.362(2)
N3–C31	1.324(3)
C34–C35	1.404(2)
C34–C36	1.430(3)
C36–C37	1.360(3)
C37–C38	1.426(3)
C38–C39	1.403(2)
C39–C35	1.430(2)
C38–C40	1.407(3)
C40–C41	1.365(3)
C41–C42	1.401(4)
C42–N4	1.318(3)
N4–C39	1.356(2)
C34–C33	1.410(3)
C33–C32	1.366(3)
C32–C31	1.387(3)
C31–N3	1.324(3)
N3–C35	1.362(2)
Angles (°)	
C37–C36–C34	120.47(18)
C40–C41–C42	119.11(19)
C32–C33–C34	120.43(19)
N4–C42–C41	123.9(2)
N1–C11–C12	120.3(3)
N2–C18–C17	123.7(2)
N2–C18–C19	118.21(18)
C17–C18–C19	118.0(2)
C12–C13–C14	121.1(2)
N3–C31–C32	120.66(19)
C13–C12–C11	119.0(3)
C33–C32–C31	119.30(19)
C15–C16–C17	122.2(2)
C20–C17–C18	117.1(3)
C20–C17–C16	124.1(3)
C18–C17–C16	118.7(3)
C21–C20–C17	119.4(2)
C16–C15–C14	121.1(3)
C20–C21–C22	118.9(3)
N2–C22–C21	124.4(3)
C31–N3–C35	122.39(18)
C11–N1–C19	123.1(2)
C42–N4–C39	116.73(18)
C39–C38–C40	116.83(18)
C39–C38–C37	119.91(17)
C40–C38–C37	123.26(18)
N3–C35–C34	119.21(15)
N3–C35–C39	119.68(15)
C34–C35–C39	121.10(15)
N4–C39–C38	124.10(16)
N4–C39–C35	117.43(15)
C38–C39–C35	118.46(15)
C22–N2–C18	116.3(2)

(continued on next column)

Table 2
(continued)

Angles (°)	
N1–C19–C14	118.3(2)
N1–C19–C18	119.52(18)
C14–C19–C18	122.1(2)
C36–C37–C38	121.26(18)
C19–C14–C13	118.0(2)
C19–C14–C15	117.9(3)
C13–C14–C15	124.1(3)
C41–C40–C38	119.3(2)
C35–C34–C33	117.99(17)
C35–C34–C36	118.78(16)
C33–C34–C36	123.22(18)
Distances (Å)	
Sn1–F1	1.9483(11)
Sn1–F2	1.9643 (12)
Sn1–O2	2.0654(12)
Sn1–O1	2.0694(13)
Sn1–O5	2.0713(11)
Sn1–O6	2.0967(13)
O6–C4	1.304(2)
O5–C3	1.293(2)
O1–C1	1.309(2)
O2–C2	1.300(2)
O4–C2	1.211(2)
O8–C3	1.213(2)
O7–C4	1.208(2)
O3–C1	1.202(2)
F1–Sn1–F2	93.65(6)
F1–Sn1–O2	89.32(5)
F2–Sn1–O2	102.46(6)
F1–Sn1–O1	167.86(5)
F2–Sn1–O1	94.05(6)
O2–Sn1–O1	79.87(5)
F1–Sn1–O5	98.07(5)
F2–Sn1–O5	89.26(5)
O2–Sn1–O5	165.77(5)
O1–Sn1–O5	91.40(5)
F1–Sn1–O6	86.51(6)
F2–Sn1–O6	167.97(5)
O2–Sn1–O6	89.58(5)
O1–Sn1–O6	87.91(6)
O5–Sn1–O6	87.81(5)
C4–O6–Sn1	114.96(11)
C3–O5–Sn1	115.89(10)
C1–O1–Sn1	115.04(11)
C2–O2–Sn1	114.96(10)
O7–C4–O6	125.20(17)
O7–C4–C3	120.42(16)
O6–C4–C3	114.38(14)
O4–C2–O2	124.09(17)
O4–C2–C1	120.44(17)
O2–C2–C1	115.47(14)
O3–C1–O1	124.77(18)
O3–C1–C2	120.71(16)
O1–C1–C2	114.53(15)
O8–C3–O5	125.14(17)
O8–C3–C4	119.58(16)
O5–C3–C4	115.28(13)

transition they have origin in groups C=O in the inorganic part and we can say when the compound absorbed between 210–280 nm so has a property of bactericidal properties (disinfection).

3.4. Hirshfeld surface analysis

The analyses of the molecular Hirshfeld surface and plotted fingerprint plots of (bis 1.10–phenanthroline cis di fluoro bis oxalate stannate (IV) dehydrate) formulated as (C₁₂N₂H₉)₂[SnF₂(C₂O₄)₂]2H₂O was obtained using the Crystal Explorer 3.1 package [45]. The crystal structure was imported from CIF files. The d_{norm} plots were mapped with colour scale

Table 3
Hydrogen bond distance (Å) and angle (°).

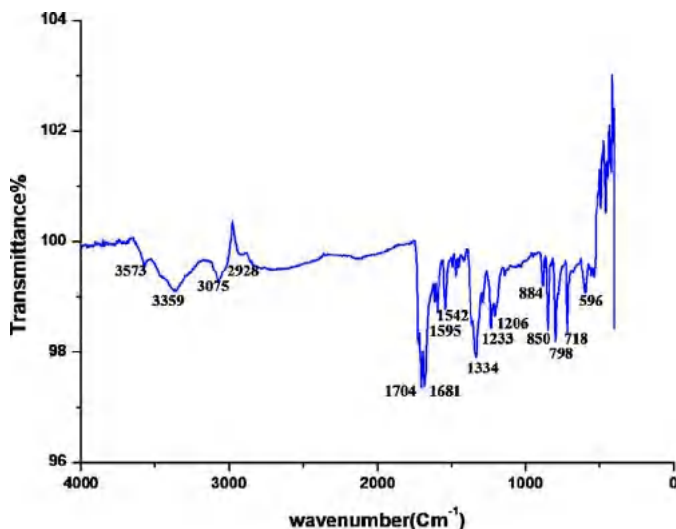
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1w-H12w...O ⁱ 8	0.79	2.07	2.856(2)	178
O2w-H22w...O ⁱⁱ 6	0.85	2.14	2.971(3)	165
O1w-H11w...O4	0.85	1.95	2.773(2)	163
O2w-H21...O1w	0.85	2.05	2.896(3)	173
N3-H3...O1w	0.86	1.94	2.759(2)	158
C11-H11...O ^{vii} 2w	0.93	2.80	3.394(4)	123
C12-H12...O ^{vii} 2w	0.93	2.71	3.348(5)	127
C22-H22...O2w	0.93	2.44	3.155(2)	153
C37-H37...O ⁱⁱⁱ 2w	0.93	2.67	3.521(3)	152
N1-H1...F2	0.86	1.84	2.653(2)	156
C13-H13...O ^{viii} 3	0.93	2.47	3.348(3)	157
C13-H13...O ^{viii} 1	0.93	2.67	3.513(3)	151
C20-H20...O ^{ix} 4	0.93	2.53	3.455(4)	175
C31-H31...O2	0.93	2.35	3.231(2)	157
C32-H32...F1	0.93	2.44	3.155(2)	133
C33-H33...O ^{vi} 7	0.93	2.70	3.628(3)	174
C36-H36...O ^{vi} 8	0.93	2.72	3.456(3)	137
C36-H36...F ^v 2	0.93	2.59	3.386(3)	144
C40-H40...O ^{iv} 6	0.93	2.44	3.333(2)	162
N1-H1...N2	0.86	2.40	2.742(3)	104
N3-H3...N4	0.86	2.39	2.730(2)	104

Symmetry codes(i) $x-1, y-1, z$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x, -y, -z+1$; (iv) $-x+1, -y, -z+1$; (v) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vi) $-x+2, -y+1, -z+1$; (vii) $x+1, +y+1, +z$; (viii) $-x+2, -y+2, -z+2$; (ix) $-x+1, -y+1, -z+2$.

Table 4
The interaction π - π and C-H... π distance (Å).

Interaction	Distances (Å)
Cg(1)...Cg(3)	3.7811(15)
Cg(3)...Cg(3)	3.4292(16)
Cg(8)...Cg(7)	3.6939(12)
Cg(7)...Cg(9)	3.6742(11)
Cg(8)...Cg(9)	3.6754(12)
C(42)-H(42)...Cg ⁱ (14)	2.97

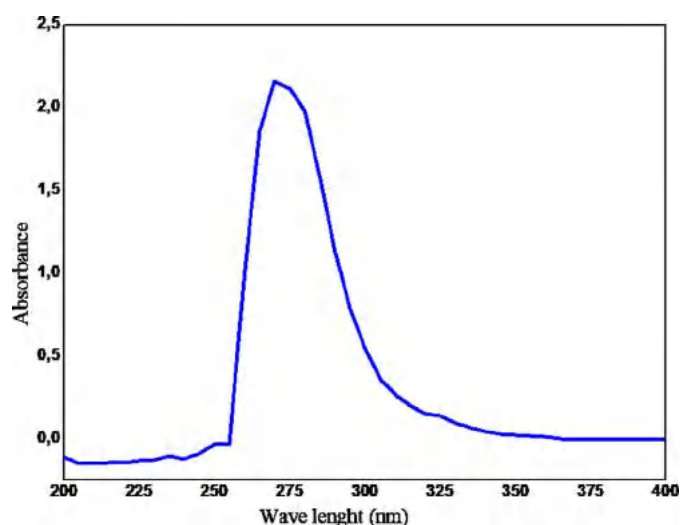
Symmetry codes: (i) $-x, -y-1-z$

**Fig. 13.** FTIR spectrum of $[(C_{12}N_2H_9)_2[SnF_2(C_2O_4)_2]2H_2O]$ single crystals.

range 1.212 a.u. (red) and -0.569 a.u. (blue) for this molecule. The red spots on the Hirshfeld surface indicate the interactions involved in hydrogen bonds. 2D fingerprint plots were prepared with the use of the same software. The electrostatic potential surface (ESP) was obtained using the Gaussian program package [46]. In ESP, the negative electrostatic potential appears in the red region (hydrogen acceptors), and positive electrostatic potential (hydrogen donor) appears in blue.

Table 5
The experimental assignment of IR band frequencies of the studied compound.

ν (cm^{-1})	Experimental assignments
ν (H_2O) _{sym} stretching	3573
ν (H_2O) _{asym} stretching	3359
δ (H-O-H) _{bending}	1596
ρ (H_2O)	718
ω (H_2O)	596
ν (C-H) _{stretching}	3100–3000
ν (C-H) _{elongation}	2900–2928
ν (C-H) _{bending}	1100–1000
ν (C=C, C-N, C=N, C=O) _{valence}	1650–1200
ν (C-C, C-N) _{stretching}	1230–750
ν (C-C, C-N) _{deformation}	596–538
ν (C=N-C), (C-C=N), (C=C-C)	1106–538
ν (N-H ⁺)	1542
ν (COO ⁻) _{sym} stretching	1704–1681
ν (COO ⁻) _{asym} stretching	1334–1336
ν (Sn-O), ν (Sn-F)	493; 460

**Fig. 14.** The experimental UV-Vis spectra of $[(C_{12}N_2H_9)_2[SnF_2(C_2O_4)_2]2H_2O]$.

A Hirshfeld surface analysis [47] of the compound $[(C_{12}N_2H_9)_2[SnF_2(C_2O_4)_2]2H_2O]$ was performed to visualize the different types of interactions present within a crystal structure using the Crystal Explorer 3.1 software [45] and the TONTO [48] system. Hirshfeld surfaces are produced through the partitioning of space within a crystal where the ratio of promolecule to procrystal electron densities is equal to 0.5 and are mapped using the normalized contact distance (d_{norm}) [49] which is defined in terms of external and internal distances d_e and d_i and the van der Waals radii of atoms. The Hirshfeld surface analysis of (bis(1.10-phenanthroline) cis difluorobis oxalate stannate (IV) hydrate) mapped over d_{norm} and shape index are shown in Fig. 15. At room temperature was constructed using the value of d_{norm} in color scale range is between 1.212 a.u. (red) and -0.569 a.u. (blue). The red spots on the round of the d_{norm} surface attributed to O...H interactions. In the shape-index map (Fig. 15b), the adjacent red and blue triangle-like patches show concave regions that indicate π ... π , C-H... π stacking interactions.

The electrostatic potential maps are color-coded and are subdivided into many regions where those various colors are used to identify different potentials. As can be seen from the electrostatic potential map shown on (Fig. 16), the most negative potential red colored is mainly localized in electronegative atoms located in the anionic part of $[SnF_2(C_2O_4)_2]^{2-}$. Where blue associated to the maximum positive region indicates the strongest attraction. However,

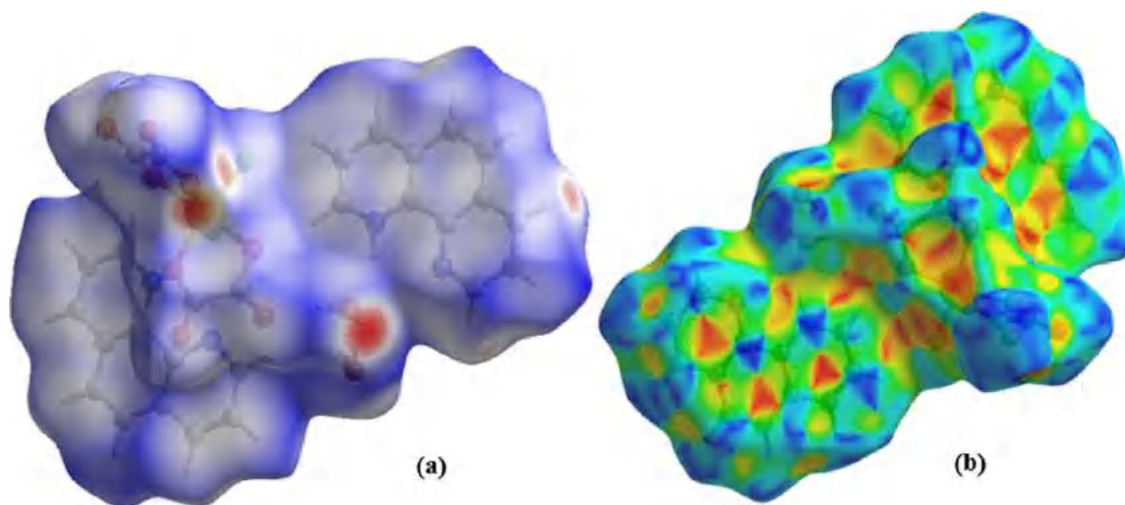


Fig. 15. 3D Hirshfeld surface of [(C₁₂N₂H₉)₂[SnF₂(C₂O₄)₂]2H₂O] mapped over d_{norm} (a) and shape-index (b). The surface is shown as transparent to allow visualization of the orientation and conformation of the functional groups.

Table 6

B3LYP, CAM-B3LYP, ω B97X-D, and M06-2X calculations of μ , $\langle\alpha\rangle$, $|\alpha|$, $\beta_{//}$, β_{HRS} in (a.u.) and DR using 6-311+G(d,p) and aug-cc-pVDZ for H, C, N, O, F, and LANL2DZ basis sets for Sn for the title compound.

		μ	$\langle\alpha\rangle$	$ \alpha $	$\beta_{//}$	β_{HRS}	DR
B3LYP	6-311+G(d,p)	8.56	351.41	209.13	-184.90	499.88	4.53
	aug-cc-pVDZ	8.76	358.21	214.03	-175.31	512.31	4.51
CAM-B3LYP	6-311+G(d,p)	8.19	349.11	207.65	-163.55	493.82	4.47
	aug-cc-pVDZ	8.43	354.65	212.58	-158.54	499.54	4.49
ω B97X-D	6-311+G(d,p)	8.79	357.36	212.29	-190.15	510.57	4.88
	aug-cc-pVDZ	8.91	363.65	217.54	-182.74	523.54	4.91
M06-2X	6-311+G(d,p)	8.02	340.15	205.82	-157.17	490.31	4.45
	aug-cc-pVDZ	8.27	346.87	210.98	-150.58	517.23	4.73

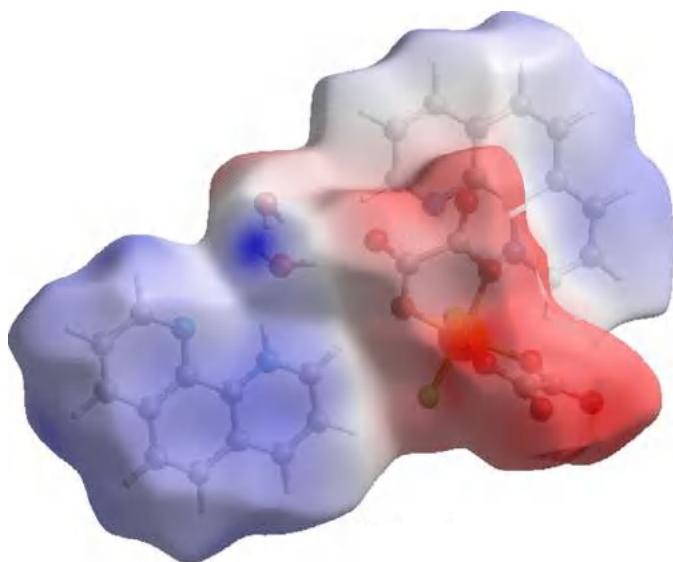


Fig. 16. Molecular electrostatic potential map of [(C₁₂N₂H₉)₂[SnF₂(C₂O₄)₂]2H₂O].

the region with maximum positive potential blue colored is localized on the H atoms of H₂O, the anionic part as an acceptor and the cationic part as donor. Fig. 17 illustrates the molecular environment of the Hirshfeld surface of the molecule. The proportions and nature of the interactions are given by the 2D graph. Fig. 18 part (a) shows all the contacts contributing to the Hirshfeld surface sur-

rounded by bis(1,10-phenanthroline) cis difluoro bis oxalate stannate (IV) dehydrate at 293 K.

The contributions from different interaction types which overlap in the full fingerprint are then separated (Fig. 18 part (a)). The fingerprint plot delineated into O...H/H...O contacts, (Fig. 18 part (b)), shows that although these make the greatest contribution to the overall Hirshfeld surface (38%), its comparatively low value is due to the involvement of many of the available hydrogen atoms of the various functional groups in specific intermolecular O-H hydrogen bonds. (Fig. 18 part (c)) shows that the next most important interaction surface is H/H interactions (20%); these electrostatic interactions are also an important contributor to the stability of crystal lattice [22].

The C...H/H...C contact (16.1%) constitutes the third interaction present on the Hirshfeld surface (Fig. 18 part (d)). The fingerprint plot delineated into H...H contacts, (Fig. 18 part (d)), shows that although these make the greatest contribution to the overall Hirshfeld surface, i.e. 20%, its comparatively low value is due to the involvement of many of the available hydrogen atoms of the various functional groups in specific intermolecular C-H...F hydrogen bonds, with a single peak at (d_e , d_i) equal than the van der Waals separation.

The C...H/H...C contact (16.1%) constitutes the third interaction present on the Hirshfeld surface (Fig. 18 part (d)). On the other hand, the C...C contact in fingerprint plots (9.1%, Fig. 18 part (e)), appears as like shape with the equal d_e and d_i ($d_e = d_i = 1.7 \text{ \AA}$). (Fig. 18 part (f)) shows the F...H/H...F interactions (6.5%) smaller than the sum of the van der Waals radii of fluorine and h atoms ($d_e + d_i = 2.4 \text{ \AA}$). The other interactions constitute 10.3% of the Hirshfeld surface.

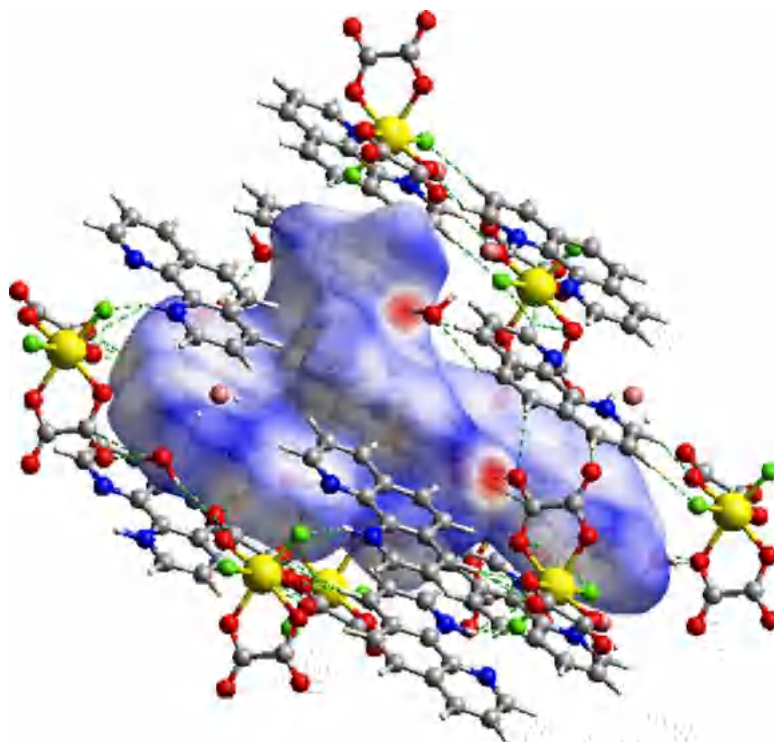


Fig. 17. The molecular environment of the Hirshfeld surface of the asymmetric color scale unit ranges from -0.569 a.u. at (blue) to 1.212 a.u. at (red).

3.5. Linear and NLO properties

The HRS hyperpolarizability (β_{HRS}) can be deduced from electric field induced second harmonic generation (EFISHG) measurements. Here, the β_{HRS} is related to the HRS intensity for non-polarized incident light and observation of plane polarized scattered light made perpendicularly to the propagation plane. We can obtain several independent tensors for β calculation using the HRS method, which is not possible by EFISHG [50]. Using HRS method, the depolarization ratios (DR) can also be obtained. Because both polarizations are detected with equal sensitivity, and for a non-polarized incident signal, the orientational average over the first hyperpolarizability β is:

$$\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle = \langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle + \langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle \quad (1)$$

The $\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle$ and $\langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle$ can be obtained from previously reported work [51]. The associated DR is defined as:

$$\text{DR} = \frac{I_{\text{VV}}^{2\omega}}{I_{\text{HV}}^{2\omega}} = \frac{\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle}{\langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle} \quad (2)$$

The $\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle$ and $\langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle$ are orientational averages of the β_{ijk} tensor. All ten calculated hyperpolarizability contributions β_{ijk} can be deduced from the direct hyperpolarizability calculations. These HRS invariants are calculated without assuming Kleinman's conditions.

$$\begin{aligned} \langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle = & \frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} \\ & + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{\text{x,y,z}} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\zeta\eta} + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{\text{x,y,z}} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 \\ & + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} + \frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{\text{x,y,z}} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\epsilon\epsilon\eta} + \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\eta\epsilon}^2 \\ & + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\eta\epsilon} \beta_{\eta\zeta\epsilon} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \langle \beta_{\text{XZZ}}^2 \rangle = & \frac{1}{35} \sum_{\zeta}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} \\ & + \frac{8}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \frac{3}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\eta\eta}^2 - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\zeta\zeta} \\ & + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\zeta\epsilon\epsilon} - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} \\ & + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\eta\epsilon}^2 - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{\text{x,y,z}} \beta_{\zeta\eta\epsilon} \beta_{\eta\zeta\epsilon} \end{aligned}$$

The B3LYP [52], CAM-B3LYP [53], ω B97X-D [54], and M06-2X [55] functionals were performed for predicting the dipole moment μ , the polarizability α and first order hyperpolarizability β , at the 6-311+G(d,p) [56–58] and aug-cc-pVDZ [59] basis sets for H, C, N, O, F and LANL2DZ [60,61] for Sn atom.

These four popular functionals were adopted to strengthen the reliability of our linear and second-order NLO properties results. The results of the calculations after geometry optimization are reported in Table 6 and Figs. 19–22. Strong values of μ , α and β have been obtained for the title compound with the different DFT functionals used in this paper (Table 6). For the average polarizability (α) and the polarizability anisotropy $|\alpha|$, the high values have been obtained by the ω B97X-D and B3LYP functionals. The maximum value of $\langle \alpha \rangle$ and $|\alpha|$ are 363.65 and 217.54 a.u., respectively, using the ω B97X-D/aug-cc-pVDZ level. The α results show that a difference is not high enough has been reached. In our recent paper for the polarizability of anhydrides derivatives [62], we

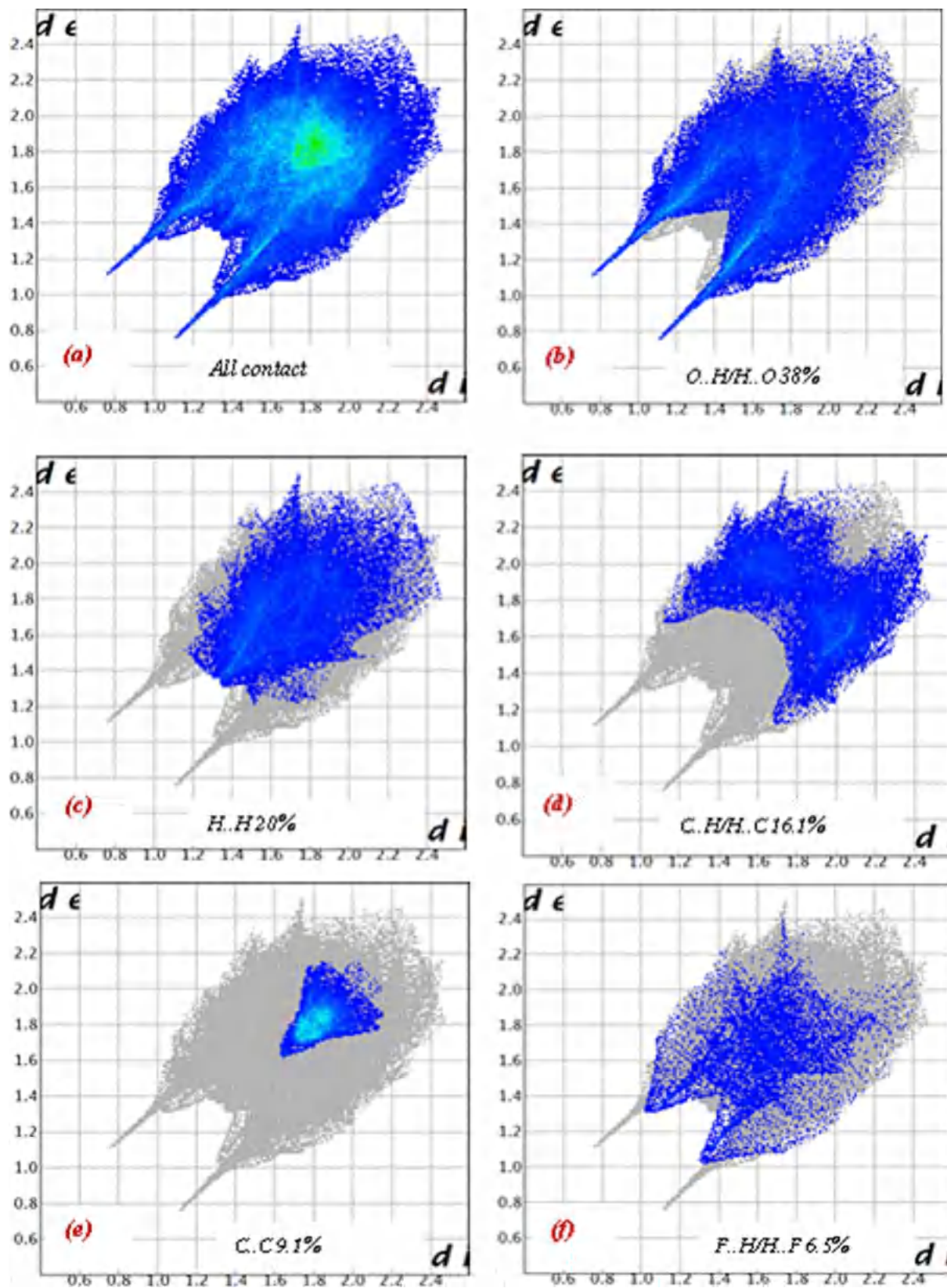


Fig. 18. Fingerprint plots of the highest interactions of title compound. d_i corresponds to the closest internal distance from a given point of Hirshfeld surface, and d_e to the closest external contacts (i.e., external distance).

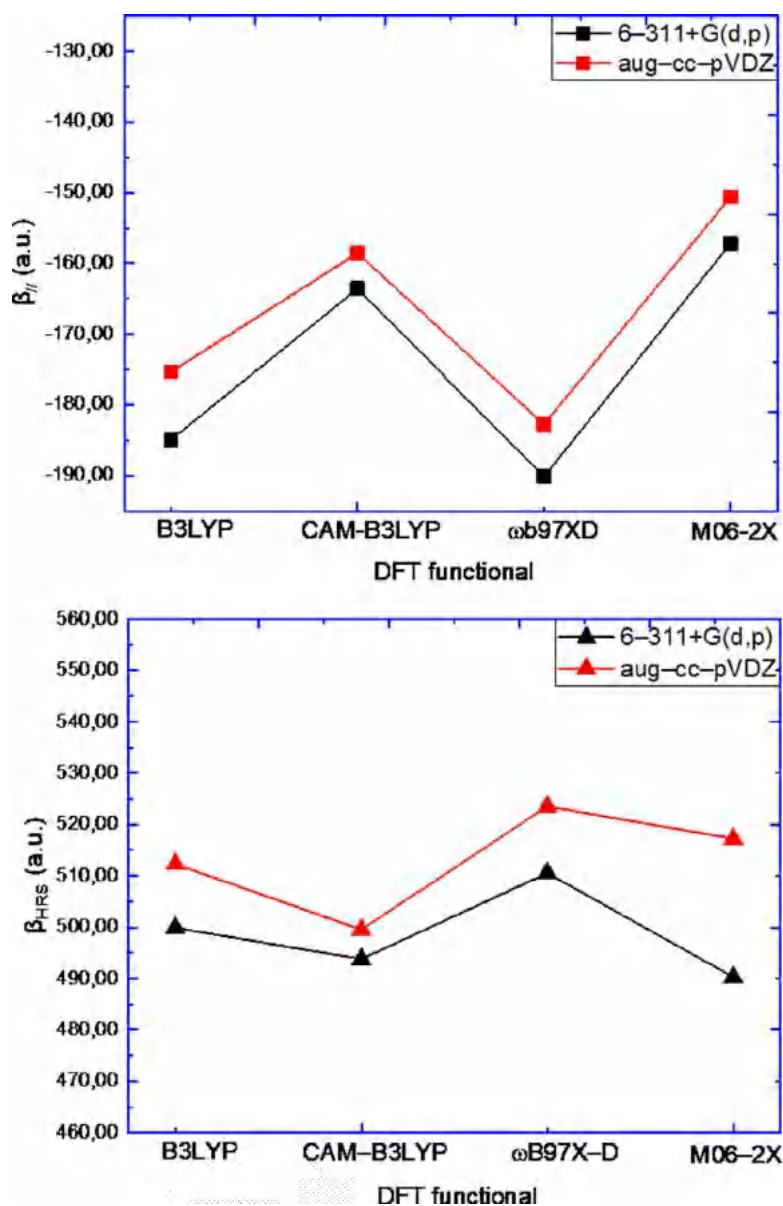


Fig. 19. β_{HRS} (upper panel) and $\beta_{||}$ (lower panel) for the title compound obtained at different DFT functionals using the 6-311+G(d,p) and aug-cc-pVDZ for (H, C, N, O, F) and LANL2DZ basis sets.

showed that the ω B97X-D functional gives very close agreement with experiment compared to other DFT functionals used. It must be noted that the $\langle \alpha \rangle$ is mostly driven by the molecule size while the $|\alpha|$ presents more subtle variations as a function of molecules. The same finding has been noted in our recent publications [62–65].

The average β_{HRS} made on the equiprobable orientations in the molecule, which indicates the direction of charge transfer (CT) in the molecule. In our case, the highest β_{HRS} values adhere to the xyz direction, which indicates a significant electron delocalization, and involves the π -orbitals in intramolecular charge [66]. Several interaction types in the crystal increase their hyperpolarizability values; among these interactions, we cite the presence of stronger hydrogen bonds. These interactions play a crucial role in the crystal packing [67]. In our case, these interactions kinds augment the charge distribution between the two water molecules and the two molecular rings. The presence of intermolecular N3–H3...O1w, N1–H1...F2 and O2w–H21...O1w hydrogen bonds showed in Fig. 10, results a delicate balance between the molecular and the CT pro-

cesses in supramolecular by result in gansen anti omorphic structure. Therefore, these interactions affect the NLO properties of our new hybrid organic–inorganic compound. The same ascertainment has been reported by Benahsene et al. [67] in their recent study of the NLO properties for two nitrates of dapson using DFT/B3LYP calculations. The understanding of these interactions is a challenge in particular for these compound kinds. Our NLO calculations using the DFT method at the ω B97X-D and B3LYP functionals gives the highest β_{HRS} values for our studied compound (Table 6, Figs. 19 and 20). The CAM-B3LYP functional shows good hyperpolarizability results. Our previous theoretical studies [68–70] showed that the CAM-B3LYP functional has shown to calculate reliable hyperpolarizability. Compared to other DFT functionals used in this study, the M06-2X functional gives the lowest β_{HRS} values. In fact, the obtained value is 490.31 a.u. at the same level using 6-311+G(d,p) basis set. The β results show that $\beta_{||}$ is inversely proportional to the β_{HRS} values. The same assessment has been obtained by Hadji and Champagne [62] in their computational study of the $\beta_{||}$ and the β_{HRS} of six anhydrides deriva-

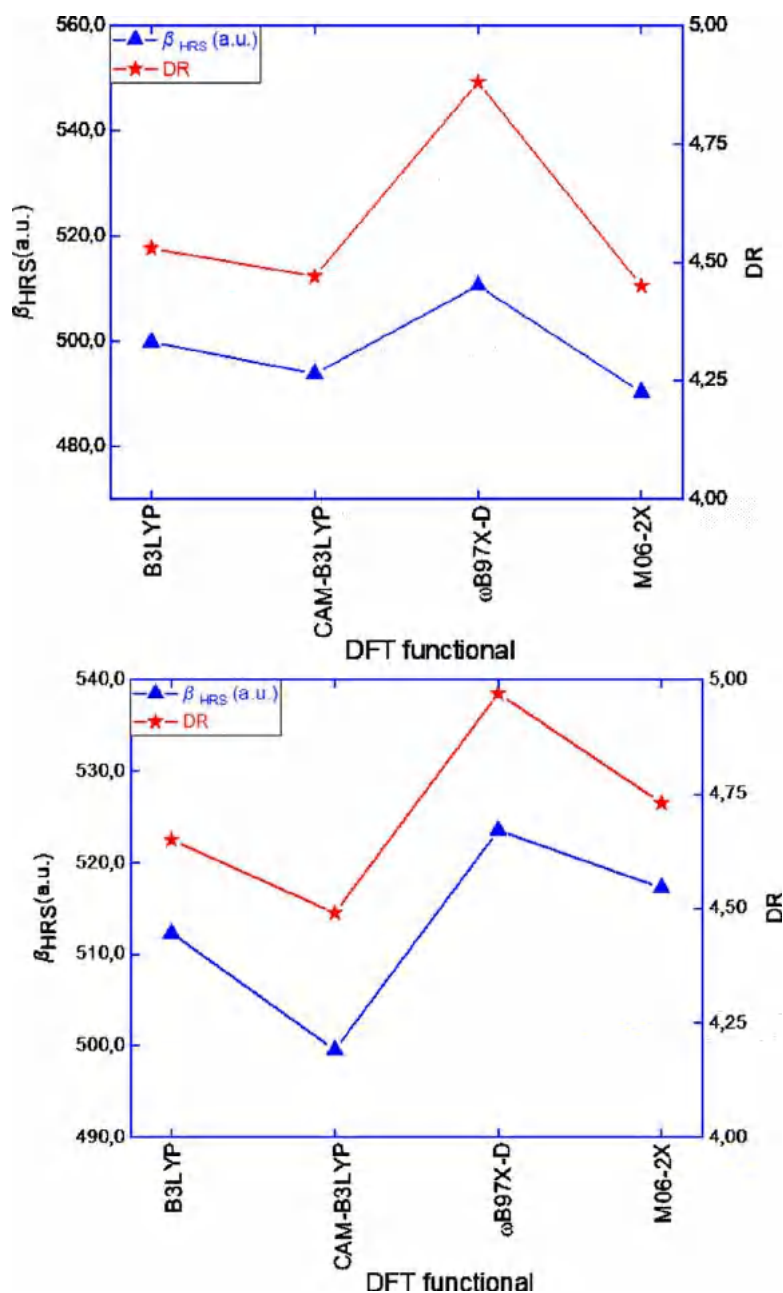


Fig. 20. β_{HRS} and DR for the title compound obtained at different DFT functionals using the 6-311+G(d,p) (upper panel) and aug-cc-pVDZ (lower panel) for (H, C, N, O, F) and LANL2DZ basis sets.

Table 7

E_{HOMO} , E_{LUMO} , $\Delta\varepsilon$ in eV and the β_{HRS} in a.u. obtained using the four DFT levels at the 6-311+G(d,p) for H, C, N, O, F, and LANL2DZ basis sets.

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\Delta\varepsilon$	β_{HRS}
B3LYP	-7.14	-2.13	5.01	499.88
CAM-B3LYP	-7.25	-2.26	4.99	493.82
ω B97X-D	-7.59	-2.39	4.87	510.57
M06-2X	-7.10	-2.23	5.20	490.31

tives by using several DFT functionals. The DR represents an important parameter in the NLO compounds, which covers a broad range of dipolar–octupolar characters of compounds. Their values are range from 4.5 to 4.9 using the four DFT calculations (Table 7 and Fig. 22). The first hyperpolarizability β of this new hybrid

organic–inorganic compound is more than ten times higher than the urea [71–74] using ω B97X-D functional at aug-cc-pVDZ basis set. Based on these results, it can be stated that this hybrid compound has shown good NLO activity, and may be the excellent candidates for second-order NLO materials.

3.6. Frontier molecular orbitals (FMOs) analysis

To get an insight into the title hybrid organic–inorganic compound, we analysed the FMOs and their energies. The gap energy ($\Delta\varepsilon$) between the FMOs which are the HOMO, HOMO-1, LUMO and LUMO+1 of the title compound can explain the eventual CT interaction taking place in our studied compound. The ability to donate an electron is due to the HOMO, but the ability to accept an electron is due to the LUMO. Our DFT calculation at the ω B97X-D and CAM-B3LYP functionals using the same 6-311+G(d,p) level

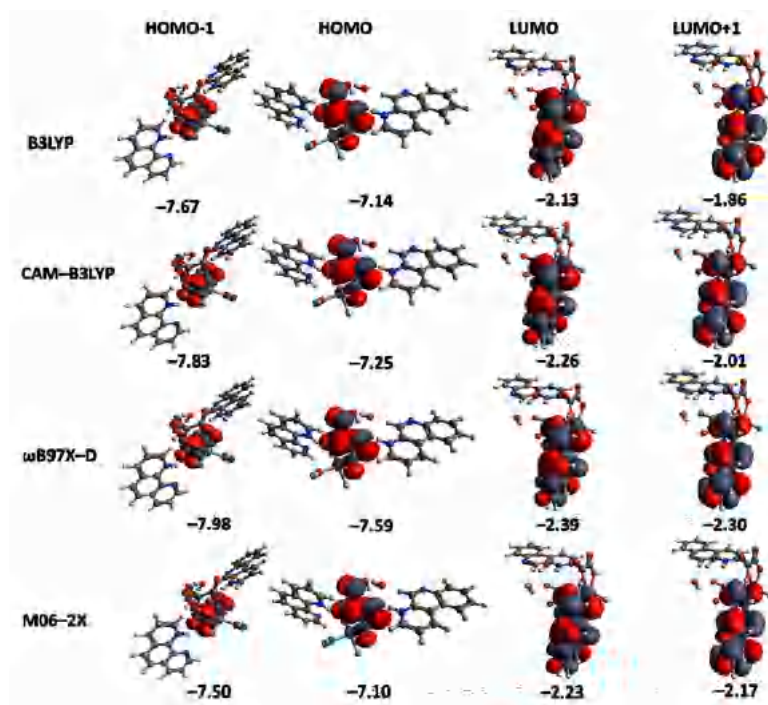


Fig. 21. Contour plots of the FMOs of the title compound and their $\Delta\varepsilon$ in eV calculated by the four DFT functionals at the 6-311+G(d,p) for (H, C, N, O, F) and LANL2DZ basis sets.

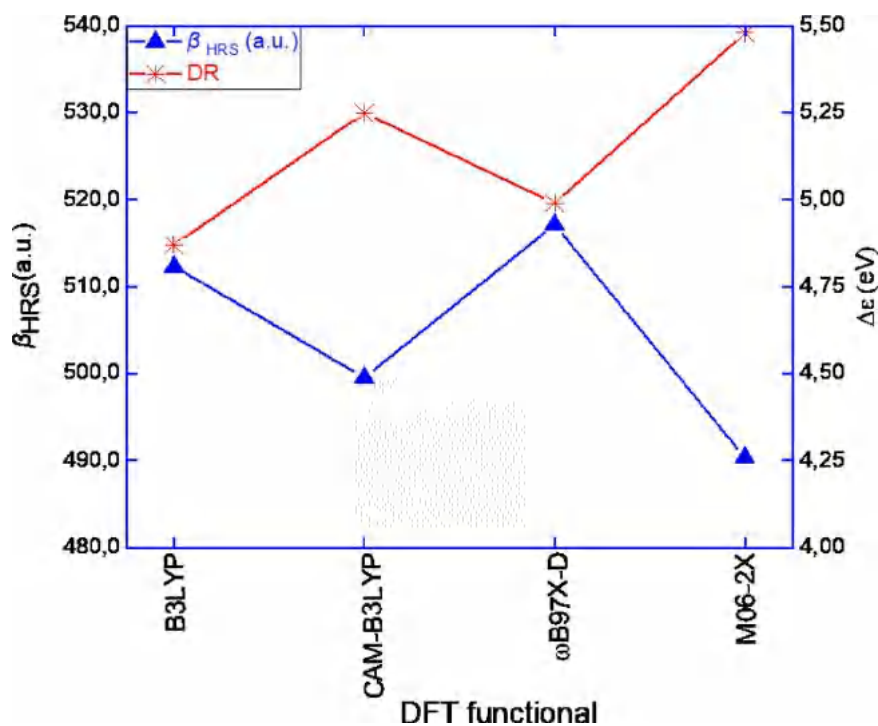


Fig. 22. Variation of the β_{HRS} and $\Delta\varepsilon$ for the title compound determined at different DFT levels using the 6-311+G(d,p) for (H, C, N, O, F) and LANL2DZ basis sets.

show that $\Delta\varepsilon$ varied from 4.87 eV to 4.99 eV (Table 7 and Fig. 22), which implies that our hybrid compound has low $\Delta\varepsilon$ values to transfer electrons between the FMOs.

Fig. 21 shows that the isodensity surface of the HOMO of the title compound predicted by the four functionals B3LYP, CAM-B3LYP, ω B97X-D, and M06-2X at the 6-311+G(d,p) basis set are similar. A weak difference has been obtained in the $\Delta\varepsilon$ values. The isodensity surfaces and the corresponding FMOs gaps show

that these molecular orbitals are π -orbitals originated from p_y and p_z atomic orbitals. The HOMO and HOMO-1 are spread over cis di fluoro bis oxalate stannate (IV) ring. Unlike the HOMO, its LUMO and LUMO+1 distribution are delocalized on the 1,10-phenanthroline moiety. The transition from the HOMO to the LUMO implies the transfer of electron density from the cis di fluoro bis oxalate stannate(IV) ring to the 1,10-phenanthroline moiety. High β_{HRS} values were obtained for small energy gaps (Fig. 22).

And so, an inverse relationship has been found between these two properties; the β_{HRS} and the gaps $\Delta\varepsilon$. The same assessment has been reported in our recent papers [64],[72–75].

4. Conclusions

A novel organic inorganic hybrid compound $(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_9)_2[\text{SnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]2\text{H}_2\text{O}$ with a good quality single crystal has been successfully synthesized by the slow evaporation method using 1,10 phenanthroline, oxalic acid dihydrate, SnF_2 , water, and ethanol as solvent. X-ray diffraction on single crystal showed that our structure crystallizes in the triclinic system with the $\text{P}\bar{1}$ space group. The structure can describe as composed of two alternating parts of inorganic chain contains anions of $[\text{SnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{-2}$ octahedral, protonated cation of phenanthroline $[\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_9]^+$, and free water molecules. These different molecules are linked by hydrogen bonds and $\text{C-H}\dots\pi$, $\pi\dots\pi$ interaction to ensure the stability and cohesion of crystal structure in three dimensional. Investigation of intermolecular interactions and crystal packing via Hirshfeld surface analysis reveals that $\text{O}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{O}$ (38%) and H/H (20%) intermolecular interactions are the most abundant in the crystal structure. The IR spectroscopy was confirmed and identified the protonation of 1,10 phenanthroline. This compound has a high absorbance in the UV visible. An inverse relationship has been found between the β_{HRS} and the energy gaps. The resulting compound shows a high HRS first hyperpolarizability, which makes it suitable for optoelectronic and optical devices.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

CRediT authorship contribution statement

Rima Gheribi: Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Djebar Hadji:** Data curation, Formal analysis, Methodology, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Rochdi Ghallab:** Formal analysis. **Meriem Medjani:** Formal analysis. **Meriem Benslimane:** Formal analysis. **Chahrazed Trifa:** Formal analysis. **Georges Dénès:** Writing – review & editing, Conceptualization. **Hocine Merazig:** Project administration, Supervision, Methodology, Resources.

Acknowledgement

The authors are grateful to the Algerian MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique) and ATRST (Agence Thématique de Recherche en Sciences et Technologie) for the Financial support. Thanks are due also to CRBT (centre de Recherche en Biotechnologie CRBT Constantine) for the IR measurements.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jtice.2018.07.030.

References

- [1] P. Diaz, J. Benet-Buchholz, R. Vilar, A.J.P. White, Anion influence on the structures of a series of copper(II)metal organic frameworks, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 1617–1626, doi:10.1021/ic051457i.
- [2] A.K. Cheetham, T. Loiseau, G. Ferey, Open-framework inorganic materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 3268–3292, doi:10.1002/(SICI)1521-3773(19991115)38:22<3268::AID-ANIE3268>3.0.CO;2-U.
- [3] S. Natarajan, Inorganic-organic hybrid framework solids, *J. Chem. Sci.* 112 (2000) 249–272, doi:10.1007/BF02706177.
- [4] K. Boopathi, S.M. Babu, R. Jagan, P. Ramasamy, Synthesis, crystal structure and growth of a new inorganic-organic hybrid compound for nonlinear optical applications: aquadiiodo(3-aminopropanoic acid) cadmium (II), *J. Phys. Chem. Solids* 111 (2017) 419–430, doi:10.1016/j.jpcs.2017.08.038.
- [5] S. Hajlaoui, I. Chaabane, A. Oueslati, K. Guidara, Anomalous dielectric behavior in centro symmetric organic-inorganic hybrid bis-tetrapropylammonium hexachlorostannate. Crystal structure and properties, *Solid State Sci.* 25 (2013) 134–142, doi:10.1016/j.solidstatesciences.2013.09.004.
- [6] L. Dou, Y. Yang, J. You, Z. Hong, W.-H. Chang, G. Li, Y. Yang, Solution-processed hybrid. Perovskite photodetectors with high detectivity, *Nat. Commun* 5 (2014) 5404, doi:10.1038/ncomms6404.
- [7] H.-R. Xia, J. Li, W.-T. Sun, L.-M. Peng, Organohalide lead perovskite based. photodetectors with much enhanced performance, *Chem. Commun* 50 (2014) 13695–13697, doi:10.1039/c4cc05960c.
- [8] A.K. Vishwakarma, P.S. Ghalsasi, A. Navamoney, Y. Lan, A.K. Powell, Structural phase transition and magnetic properties of layered organic-inorganic hybrid compounds: p-Haloanilinium tetrachlorocuprate(II), *Polyhedron*, 30 (2011) 1565–1570, doi:10.1016/j.poly.2011.03.025.
- [9] I. Chaabane, F. Hlel, K. Guidara, Electrical study by impedance spectroscopy of the new compound $[\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_2]_2\text{CdCl}_4$, *J. Alloys Compd.* 461 (2008) 495–500, doi:10.1016/j.jallcom.2007.07.031.
- [10] N. Kitazawa, M. Aono, Y. Watanabe, Synthesis and luminescence properties of lead-halide based organic-inorganic layered perovskite compounds $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{Pb}_4$ ($n=4, 5, 7, 8$ and 9), *J. Phys. Chem. Solids* 72 (2011) 1467–1471, doi:10.1016/j.jpcs.2011.08.029.
- [11] B.F. Ali, R. Al-Far, K. Al-Souod, Intermolecular interactions involved in the crystal structure of 2-amino-5-methylpyridinium hexabromostannate (IV), $(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2)_2[\text{SnBr}_6]$, *J. Chem. Cryst.* 37 (2007) 265–273, doi:10.1007/s10870-006-9168-3.
- [12] K.W. Lee, C.E. Lee, J.Y. Choi, J. Kim, NMR study of distinct phase transitional behaviors in $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{SnCl}_6$, *J. Korean Phys. Society.* 46 (2005) 245–249.
- [13] K.W. Lee, C.E. Lee, J. Kim, J.K. Kang, Phase transitions and molecular motions in a model biomembrane $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_2\text{SnCl}_6$, *Solid State Commun.* 124 (2002) 185–188, doi:10.1016/S0038-1098(02)00501-X.
- [14] M. Era, T. Hattori, T. Taira, T. Tsustui, Self-organized growth of Pbl-based layered perovskite quantum well by dual-source vapor deposition, *Chem. Mater.* 9 (1997) 8–10, doi:10.1021/cm960434m.
- [15] K. Liang, D.B. Mitzi, M.T. Prikas, Synthesis and characterization of organic-inorganic perovskite thin films prepared using a versatile two-step dipping technique, *Chem. Mater.* 10 (1998) 403–411, doi:10.1021/cm970568f.
- [16] D.B. Mitzi, M.T. Prikas, K. Chondroudis, Thin film deposition of organic-inorganic hybrid materials using a single source thermal ablation technique, *Chem. Mater.* 11 (1999) 542–544, doi:10.1021/cm9811139.
- [17] J. Klöesener, M. Wiesemann, B. Neumann, H.-G. Stämmler, B. Hoge, Hyper coordinated fluoro(pentafluoroethyl)stannanes and -stannates, *Eur. J. Inorg. Chem.* 35 (2018) 3960–3970, doi:10.1002/ejic.201800795.
- [18] R. Hajji, A. Oueslati, F. Hajlaoui, A. Bulou, F. Hlel, Structural characterization, thermal, ac conductivity and dielectric properties of $(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2)_2[\text{SnCl}_6]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, *Phase Transit.* 89 (2015) 523–542, doi:10.1080/01411594.2015.1116529.
- [19] A.K. Saxena, F. Huber, Organotin compounds and cancer chemotherapy, *Coord. Chem. Rev.* 95 (1989) 109–123, doi:10.1016/0010-8545(89)80003-7.
- [20] M. Nath, S. Pokharia, G. Eng, X. Song, A. Kumar, Diorganotin(IV) derivatives of dipeptides containing at least one essential amino acid residue: synthesis, characteristic spectral data, cardiovascular, and anti-inflammatory activities, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 34 (2004) 1689–1708, doi:10.1081/sim-200030161.
- [21] F. Arjmand, S. Parveen, S. Tabassum, C. Pettinari, Organo-tin antitumor compounds: their present status in drug development and future perspectives, *Inorg. Chim. Acta* 423 (2014) 26–37, doi:10.1016/j.ica.2014.07.066.
- [22] O. Ben Moussa, H. Chebbi, Y. Arfaoui, L.R. Falvello, M. Tomas, M.F. Zid, Structural study, vibrational and optical properties, Hirshfeld surface analysis and DFT investigation of a novel organic. hexachloridostannate(IV), $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_2[\text{SnCl}_6]$, *J. Mol. Struct.* 1195 (2019) 344–354, doi:10.1016/j.molstruc.2019.05.066.
- [23] H. Iqbal, S. Ali, S. Shahzadi, Antituberculosis study of organotin(IV) complexes: a review, *Inorg. Chem.* 1 (2015), doi:10.1080/23312009.2015.1029039.
- [24] R. Barbieri, QSAR approach to understand the antitumor activity of organotins, *Inorg. Chim. Acta* 191 (1992) 253–259, doi:10.1016/S0020-1693(00)93468-6.
- [25] M. Gielen, Tin-based antitumor drugs, *Coord. Chem. Rev.* 151 (1996) 41–51, doi:10.1016/S0010-8545(96)90193-9.
- [26] C. Trifa, S. Mokhtari, S. Bouacida, C. Boudaren, M. Boudraa, H. Merazig, A novel three-dimensional SrII coordination polymer based on benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate:hydrothermal synthesis, crystal structure and spectroscopic and thermal studies, *Acta Cryst.* 73 (2017) 369–375, doi:10.1107/S2053229617003850.
- [27] A. Snell, G. Kehr, B. Wibbeling, R. Fronlich, G. Erker, Structural features of a sulfur containing group 4 metalla[11]-crown-4 derivative, *Z. Naturforsch.* 58b (2003) 838–842, doi:10.1515/znb-2003-0905.

- [28] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with *SHELXL*, *Acta Cryst. C71* (2015) 3–8, doi:10.1107/S2053229614024218.
- [29] L.J. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 837–838, doi:10.1107/S0021889899006020.
- [30] L. Farrugia, ORTEP for windows—a version of ORTEP-III with a graphical user interface (GUI), *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565, doi:10.1107/S0021889897003117.
- [31] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, Mercury: visualization and analysis of crystal structures, *J. Appl. Cryst.* 39 (2006) 453–457, doi:10.1107/S002188980600731X.
- [32] A. Kessentini, T. Dammak, M. Belhouchet, Synthesis, molecular structure, vibrational spectroscopy, optical investigation and DFT study of a novel hybrid material: 3,3'-diammonium di phenylsulfone hexachloridostannate monohydrate, *J. Mol. Struct.* 1149 (2017) 818–827, doi:10.1016/j.molstruc.2017.08.028.
- [33] C. Pettinari, F. Caruso, N. Zaffaroni, R. Villa, F. Marchetti, R. Pettinari, Ch. Phillips, J. Tanski, M. Rossi, Synthesis, spectroscopy (IR, multinuclear NMR, ESI-MS), diffraction, density functional study and study and in vitro antiproliferative activity of pyrazole-beta-diketone dihalotin(IV) compounds on 5 melanoma cell lines, *J. Inorg. Bio.* 100 (2006) 58–69, doi:10.1016/j.jinorgbio.2005.10.002.
- [34] V. Arens, Ch. Dietz, D. Schollmeyer, K. Jurkschat, Intramolecularly coordinated bis(crown ether)-substituted organotin halides as ditopic salt receptors, *J. Organometall.* 32 (2013) 2775–2786, doi:10.1021/om400216z.
- [35] M.F. Davis, G.Reid W.Levason, M. Webster, Synthesis and characterisation of tin(IV) fluoride complexes of phosphine and arsine oxide ligands, *Polyhedron* 25 (2006) 930–936, doi:10.1016/j.poly.2005.10.024.
- [36] T. Steiner, The hydrogen bond in the solid state, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 48–76, doi:10.1002/1521-3773 (20020104)41:1(48::aid-anie48)3.0.co;2-u.
- [37] T. Shimanouchi, Tables of molecular vibrational frequencies), *J. Phys. Chem. Ref. Data* 6 (1977) 6–993, doi:10.1063/1.555560.
- [38] J. Hanuza, M. Maczka, J. Lorenc, A. Kaminski, L. Bohaty, P. Becker, Polarised IR and Raman spectra of non-centrosymmetric $\text{Na}_3\text{Li}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystal — a new Raman laser material, *J. Raman. Spectrosc.* 41 (2010) 424–430, doi:10.1002/jrs.2466.
- [39] M. Amalanathan, I.H. Joe, V.K. Rastogi, Density functional theory studies on molecular structure and vibrational spectra of NLO crystal L-phenylalanine phenylalanine nitrate for THz application, *J. Mol. Struct.* 1006 (2011) 513–526, doi:10.1016/j.molstruc.2011.09.060.
- [40] N. Ennaceur, B. Jalel, R. Henchiri, M. Cordier, I. Ledoux-Rak, Synthesis, structure and characterization of a hybrid centrosymmetric material (4-dimethylaminopyridinium nitrate gallic acid monohydrate) well-designed for non-linear optics, *J. Mol. Struct.* 1151 (2017) 126–134, doi:10.1016/j.molstruc.2017.08.105.
- [41] R.M. Asath, T.N. Rekha, S. Premkumar, T. Mathavan, A.M.F. Benial, Vibrational, spectroscopic, molecular docking and density functional theory studies on N-(5-aminopyridin-2-yl)acetamide, *J. Mol. Struct.* 1125 (2016) 633–642, doi:10.1016/j.molstruc.2016.07.064.
- [42] N. Mhadhbi, S. Saïd, S. Elleuch, T. Lis, H. Naïli, Experimental and DFT characterization of the organiceinorganic monohydrated Co(II) complex with 2,6-diaminopyridine ligand, $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3)_2[\text{CoBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, *J. Mol. Struct.* 1105 (2016) 16–24, doi:10.1016/j.molstruc.2015.10.025.
- [43] I.M. Khan, A. Ahmad, M.F. Ullah, Synthesis, crystal structure, antimicrobial activity and DNA-binding of hydrogen-bonded proton-transfer complex of 2,6-diaminopyridine with picric acid, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 103 (2011) 42–49, doi:10.1016/j.jphotobiol.2011.01.010.
- [44] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Norskov, Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 7413–7421, doi:10.1103/PhysRevB.59.7413.
- [45] K. Bak, A. Hansen, K. Ruud, T. Helgaker, J. Olsen, P. Jørgensen, Ab initio calculation of electronic circular dichroism for trans-cyclooctene using London atomic orbitals, *Theor. Chim. Acta* 90 (1995) 441–458, doi:10.1007/BF01113546.
- [46] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 454–464, doi:10.1016/0009-2614(96)00440-X.
- [47] J.J. McKinnon, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces, *Chem. Commun.* (2007) 3814–3816, doi:10.1039/B704980C.
- [48] D. Jayatilaka, D.J. Grimwood, A. Lee, A. Lemay, A.J. Russel, C. Taylo, S.K. Wolff, Cassam-Chenai and A. Whitton, TONTO—a system for computational chemistry, 2005.
- [49] A.M. Spackman, D. Jayatilaka, Hirshfeld surface analysis, *CrystEngComm* 11 (2009) 19–32, doi:10.1039/B818330A.
- [50] F. Castet, E. Bogdan, A. Plaquet, L. Ducasse, B. Champagne, V. Rodriguez, Reference molecules for nonlinear optics: a joint experimental and theoretical investigation, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 024506, doi:10.1063/1.3675848.
- [51] R. Bersohn, Y.H. Pao, H.L. Frisch, Double quantum light scattering by molecules, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 3184, doi:10.1063/1.1728092.
- [52] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *J. Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098, doi:10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [53] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *J. Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51–57, doi:10.1016/j.cplett.2004.06.011.
- [54] J.D. Chai, M. Head-Gordon, Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 084106, doi:10.1063/1.2834918.
- [55] Y. Zhao, D.G. Truhlar, Density functional for spectroscopy: no long-range self-interaction error, good performance for Rydberg and charge-transfer states, and better performance on average than B3LYP for ground states, *J. Phys. Chem A* 110 (2006) 13126–13130, doi:10.1021/jp066479k.
- [56] R.C. Binning, L.A. Curtiss, Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga–Kr, *J. Comput. Chem.* 11 (1990) 1206–1216, doi:10.1002/jcc.540111013.
- [57] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650, doi:10.1063/1.438955.
- [58] A.D. McLean, G.S. Chandler, Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5639, doi:10.1063/1.438980.
- [59] H. Thom Jr., Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007–1023, doi:10.1063/1.456153.
- [60] P.J. Hay, W.R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270, doi:10.1063/1.448799.
- [61] P.J. Hay, W.R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
- [62] D. Hadji, B. Champagne, First principles investigation of the polarizability and first hyperpolarizability of anhydride derivatives, *Chem. Afr.* 2 (2019) 443–453, doi:10.1007/s42250-019-00060-3.
- [63] D. Hadji, A. Rahmouni, D. Hammoutène, O. Zekri, First theoretical study of linear and nonlinear optical properties of diphenyl ferrocenyl butene derivatives, *J. Mol. Liq.* 286 (2019) 110939, doi:10.1016/j.molliq.2019.110939.
- [64] M. Boukabene, H. Brahim, D. Hadji, A. Guendouzi, Theoretical study of geometric, optical, nonlinear optical, UV-Vis spectra and phosphorescence properties of iridium(III) complexes based on 5-nitro-2-(2',4'-difluorophenyl)pyridyl, *Theor. Chem. Acc.* 139 (2020) 47, doi:10.1007/s00214-020-2560-9.
- [65] D. Hadji, Phosphates branching effect on the structure, linear and NLO properties of linear phosphazenes, *Mater. Chem. Phys.* (2021), doi:10.1016/j.matchemphys.2021.124280.
- [66] N. Ennaceur, B. Jalel, R. Henchiri, M. Cordier, I. Ledoux-Rak, Synthesis, structure and characterization of a hybrid centrosymmetric material (4-dimethylaminopyridinium nitrate gallic acid monohydrate) well-designed for non-linear optics, *J. Mol. Struct.* 1151 (2018) 126–134, doi:10.1016/j.molstruc.2017.08.105.
- [67] A.H. Benahsene, R. Henchiri, N. Ennaceur, M. Carcelli, H. Merazig, L. Bendjedou, Two nitrates of dapsone: new candidates for non-linear optical materials, *J. Mol. Struct.* 1178 (2019) 375–383, doi:10.1016/j.molstruc.2018.10.011.
- [68] D. Hadji, A. Rahmouni, Molecular structure, linear and nonlinear optical properties of some cyclic phosphazenes: a theoretical investigation, *J. Mol. Struct.* 106 (2016) 343–351, doi:10.1016/j.molstruc.2015.10.033.
- [69] D. Hadji, A. Rahmouni, Theoretical study of nonlinear optical properties of some azoic dyes, *Med. J. Chem.* 4 (2015) 185–192, doi:10.13171/mjc.4.4.2015.15.07.22.50/hadji.
- [70] D. Hadji, H. Brahim, Structural, optical and nonlinear optical properties and TD DFT analysis of heteroleptic bis cyclometalated iridium(III) complex containing 2 phenylpyridine and picolinic ligands, *Theo. Chem. Acc.* 137 (2018) 180, doi:10.1007/s00214-018-2396-8.
- [71] I. Ledoux, J. Zyss, Influence of the molecular environment in solution measurement of the second order optical susceptibility for the urea and derivatives, *J. Chem. Phys.* 73 (1982) 203–213, doi:10.1016/0301-0104(82)85161-6.
- [72] A. Yousefi, S. Javadian, N. Dalir, J. Kakemam, J. Akbari, Imidazolium-based ionic liquids as modulators of corrosion inhibition of SDS on mild steel in hydrochloric acid solutions: experimental and theoretical studies, *RSC Adv.* 5 (2015) 11697, doi:10.1039/C4RA10995C.
- [73] B. Baroudi, K. Argoub, D. Hadji, A.M. Benkouider, K. Toubal, A. Yahiaoui, A. Djafri, Synthesis and DFT calculations of linear and nonlinear optical responses of novel 2-thioxo-3-N-(4-methylphenyl) thiazolidine-4 one, *J. Sulf. Chem.* 41 (2020) 1–16, doi:10.1080/17415993.2020.1736073.
- [74] T. Bensafi, D. Hadji, A. Yahiaoui, K. Argoub, A. Hachemaoui, A. Kenane, B. Baroudi, K. Toubal, A. Djafri, A.M. Benkouider, Synthesis, characterization and DFT calculations of linear and NLO properties of novel (Z)-5-benzylidene-3-N(4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one, *J. Sulf. Chem.* (2020), doi:10.1080/17415993.2021.1951729.
- [75] A. Benmohammed, D. Hadji, A. Guendouzi, Y. Mouchaal, A. Djafri, A. Khelil, Synthesis, characterization, linear and NLO properties of novel N-(2,4-Dinitrobenzylidene)-3-chlorobenzenamine Schiff base: combined experimental and DFT calculations, *J. Electron. Mater.* 50 (2021) 5282–5293, doi:10.1007/s11664-021-09046-9.

3.6.3 Synthèse, caractérisation par spectroscopie infrarouge et UV-visible du $2(C_{12}H_{11}N_2)(C_2O_4)_2F_2Sn \cdot 2H_2O$:

3.6.3.1 Synthèse du composé:

(0.1764g, 1.4mmol) d'acide oxalique dihydraté et (0.1802g, 1mmol) de 1,10-phenanthroline ont été dissous dans 20ml d'éthanol, puis ajoutés à (0.1566g, 1mmol) de fluorure d'étain (II) dissous dans 10ml d'eau distillée. Le mélange est ensuite laissé sous agitation pendant 24h à température ambiante. Après quelques semaines et suite à l'évaporation du solvant, nous avons obtenu des cristaux incolores de qualité appréciable pour une étude par diffraction des rayons X.

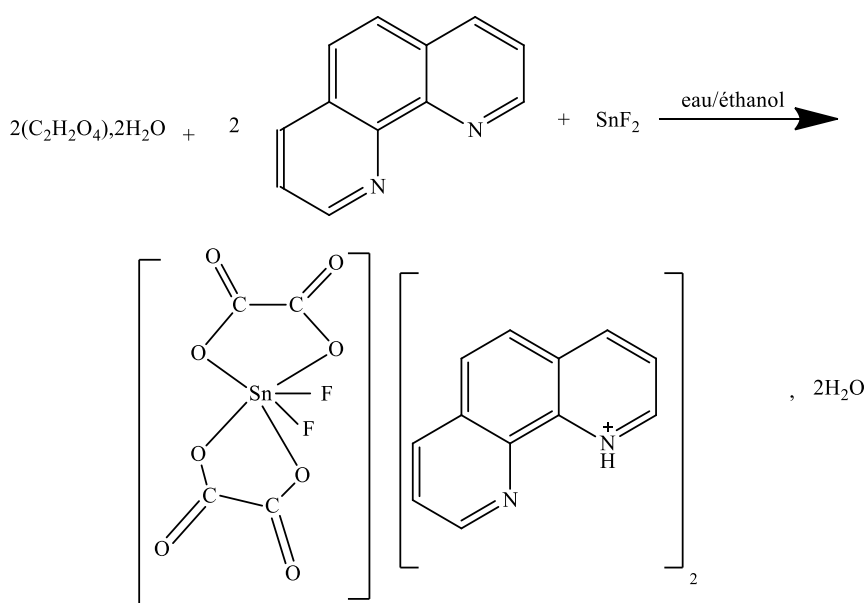


Schéma réactionnel simplifié pour l'obtention du composé XI

Afin de vérifier la pureté de notre produit, une quantité suffisante de cristaux préalablement triés a été broyée ; la poudre ainsi obtenue est ensuite passée sur un diffractomètre de poudre « PANalytical X'Pert PRO ». L'analyse du diffractogramme obtenu, nous a permis de confirmer la pureté de notre phase mais avec la présence d'un petit nombre de pics faibles que nous avons attribué à l'effet d'orientation préférentielle de l'échantillon. Cette orientation préférentielle est probablement due au broyage manuel pour obtenir la poudre nécessaire à l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre [1] (Figure 1).

Les conditions de mesure du spectre de poudre du composé XI sont comme suit :

- Domaine de balayage $10 - 80^\circ$
- Pas 0.013°

- Temps de mesure de chaque pas 3.57 s
- Puissance 1800 w (40 mA, 45 Kv)
- Longueur d'onde $K\alpha$ Cu = 1.5425 [$K\alpha = (K\alpha_1 + K\alpha_2)/2$]

La comparaison des deux spectres expérimental (en rouge) et simulé (en noir), montre une superposition quasi-totale des pics. En regardant de plus près ces spectres, on remarque l'existence de certains pics de très faible intensité qu'on pourra attribuer à une orientation préférentielle que nous avons mentionnée plus haut ; la qualité du spectre réalisé (mesure relativement rapide) ne nous permet pas d'exploiter correctement ces pics résiduels proches du bruit de fond.

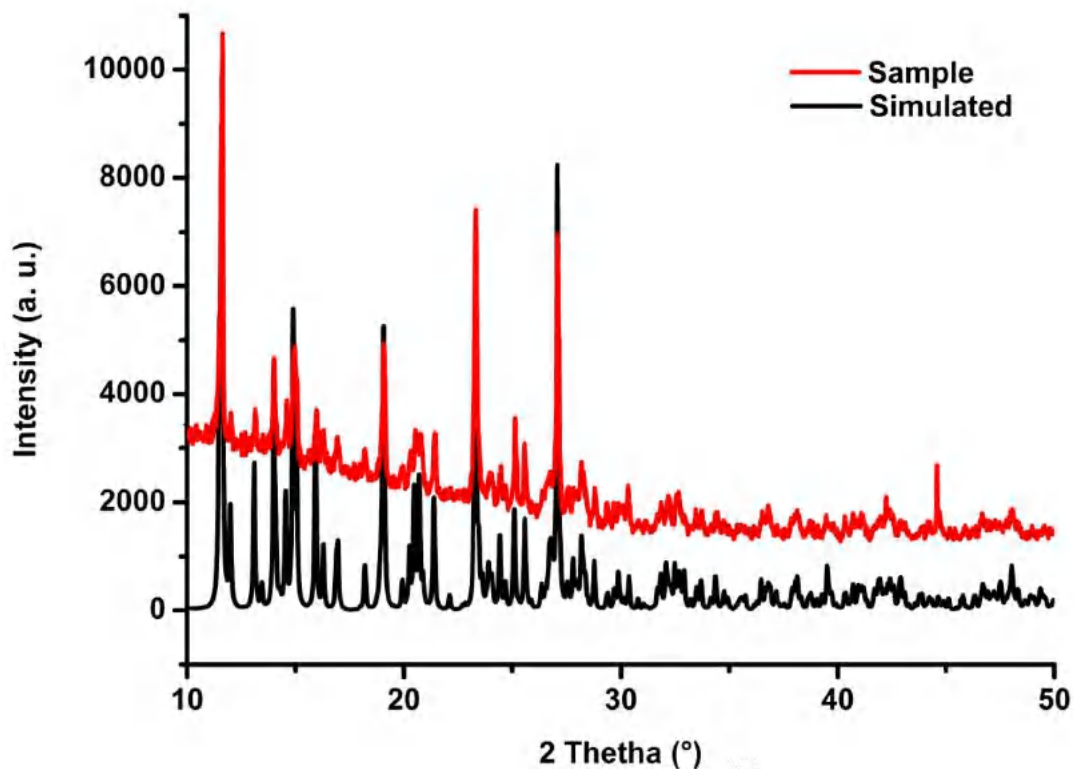


Figure 1: Spectre de poudre simulé (en noir) et expérimental(en rouge)



3.6.3.2 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier :

La caractérisation IR pour le composé XIa été réalisé sur un spectromètre « Agilent Cary 600 à transformée de Fourier », avec la gamme 4000-400 cm^{-1} (Figure 2).

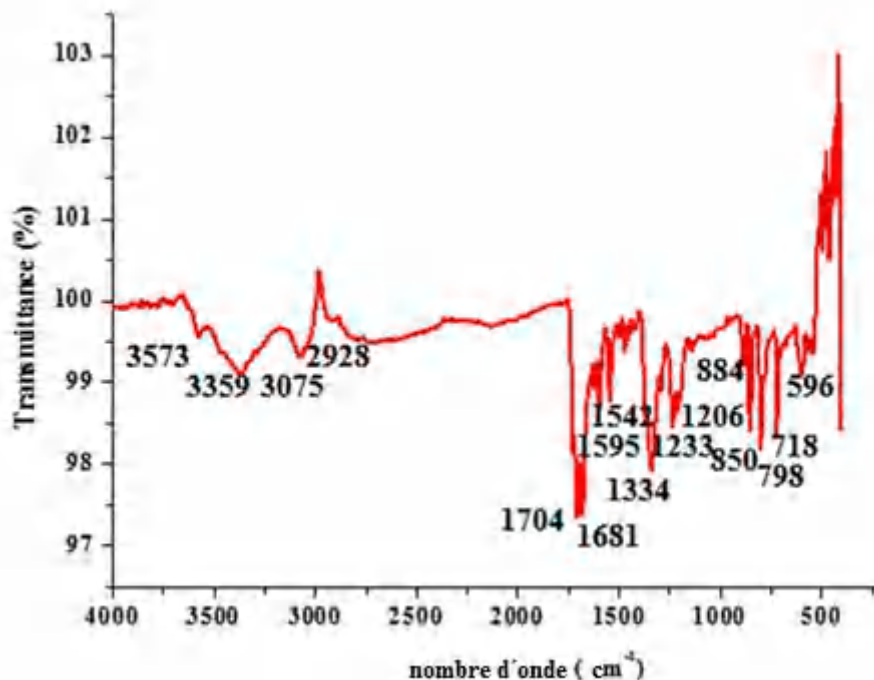


Figure2 : Spectre infrarouge du composé $2(\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_{10}) (\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2\text{Sn}$

Les différentes bandes de vibrations pour le composé XI sont exprimées dans le Tableau 1.

Tableau1 : Bandes de vibrations dans le composé $2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2) (\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2\text{Sn}, 2\text{H}_2\text{O}$:

ν (cm^{-1})	Bandes de vibration
ν (H_2O) ν élongation sym [2]	3573
ν (H_2O) ν élongation asym	3359
δ (H-O-H)[3]	1596
ρ (H_2O)	718
w (H_2O)	596
ν (C-H) ν élongation[5]	2900-2928
ν (C-H)	1100-1000

ν (C=C,C-N,C=N,C=O) _{valence} [6]	1650-1200
ν (C-C, C-N) _{élongation}	1230-750
ν (C-C, C-N) _{déformation} [6]	596-538
ν (C=N-C), C-C=N),(C=C-C) [7,8]	1106-538
ν (N-H ⁺)	3075
ν (COO ⁻) _{élongationsym}	1704-1681
ν (COO ⁻) _{élongation asym}	1334-1336
ν (Sn-O); ν (Sn-F) [9]	493;460

3.6.3.3 Propriétés optiques du composé XI:

Le spectre UV-Visible pour ce produit (Figure 3) a été réalisé en le mélangeant dans du DMSO à 10^{-5} M. La bande à 275nm (4.51ev) est liée à la transition $n-\pi^*$. Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante à une OM anti-liante π^* , elle s'observe généralement pour les molécules contenant un hétéro atome porteur d'un doublet électronique (n) dans un système saturé.

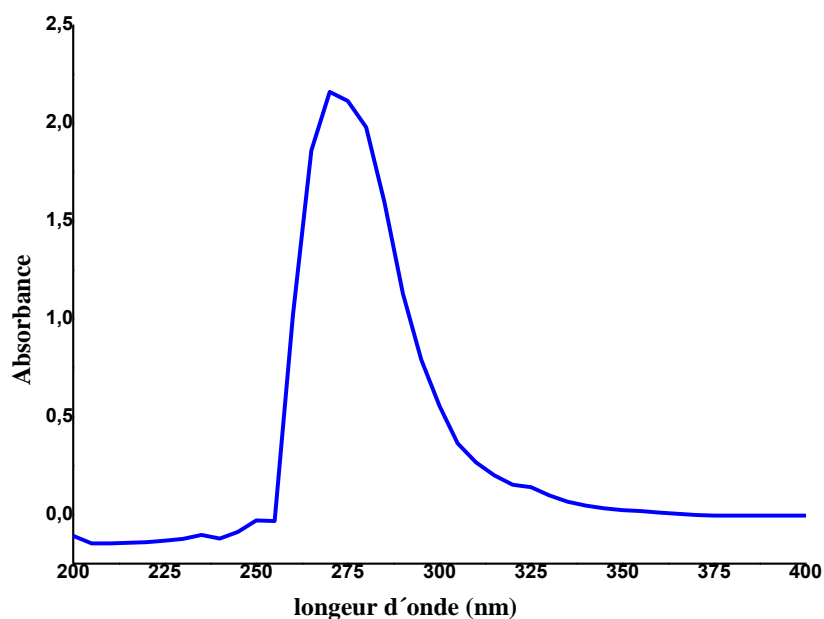


Figure 3 : Spectre UV-Visible du composé XI

3.6.4 Enregistrement des intensités et étude Cristallographique :

L'analyse par diffraction des rayons X montre que la structure a été résolue dans le groupe d'espace $P\bar{1}$. Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement final sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2: Données cristallographiques et résultats de l'affinement du composé XI

Composé	XI
Formule	$2(C_{24}H_{22}N_4O_{10})(C_2O_4)_2F_2Sn$
Mr (g/mol)	731.18
Temperature(K)	293
Longueur d'onde	0.71073
Système	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
a (Å)	7.7863 (2)
b(Å)	9.8814 (2)
c(Å)	19.2398 (5)
α(°)	103.196 (1)°
β(°)	94.695 (1)°
γ(°)	99.723 (1)°

V (Å³)	1409.29 (6)
Z	2
D_x	1.723
Réflexions collectes	47568
Réflexions Independantes / Rint [F0 ≥ 4σ(F0)]	12972/0.035
Data/restraints/ paramètres	12972/0/406
Réflexions avec [I> 2σ(I)]	11600
R1 / wR2 [I> 2σ(I)]	0.028/0.100
G.O.F	1.18
Δρmax / Δρmin (e Å³)	0.66/-0.98
θ_{max}/θ_{min}(°)	35.7°/2.2°
h	-12 → 12
k	-16 → 14
l	-31 → 26

3.6.5 Structure moléculaire du composé [C₂₈H₂₂F₂N₄O₁₀Sn] :

L'unité asymétrique du composé XI contient deux cations protonnés [C₁₂N₂H₉]⁺, un anion [SnF₂(C₂O₄)₂]²⁻ et deux molécules d'eau (Figure 4).

Tous les atomes de l'unité asymétrique sont en positions générales, les longueurs et les angles de liaisons sont consignés Annexe XI.

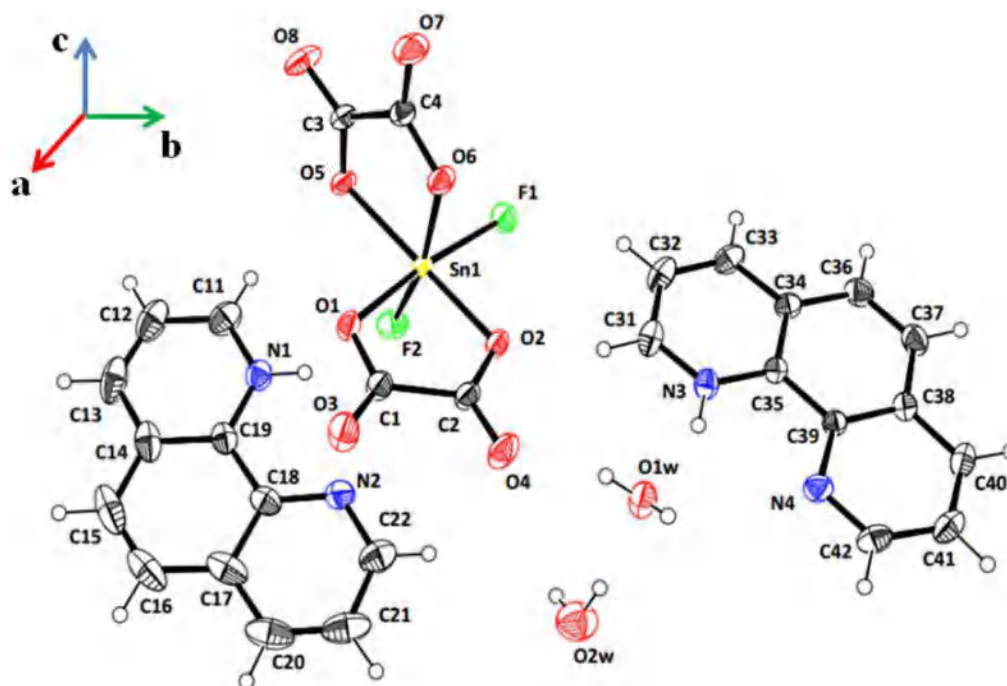


Figure 4 : Ortep de l'unité asymétrique du composé XI

3.6.6 Empilements dans la structure cristalline du composé XI :

Nous pouvons décrire la structure cristalline du composé comme étant une superposition de couches cationiques $[C_{12}N_2H_9]^+$ et anioniques $[SnF_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ qui s'alternent le long de l'axe c . La projection du réseau sur le plan (b, c) , avec une légère perspective, nous permet de comprendre que ces couches se développent parallèlement au plan (a, b) (Figure 5):

- Les couches anioniques sont à $c = \frac{1}{4}$ et $c = \frac{3}{4}$
- Les couches cationiques se trouvent à $c = 0$ et $c = \frac{1}{2}$

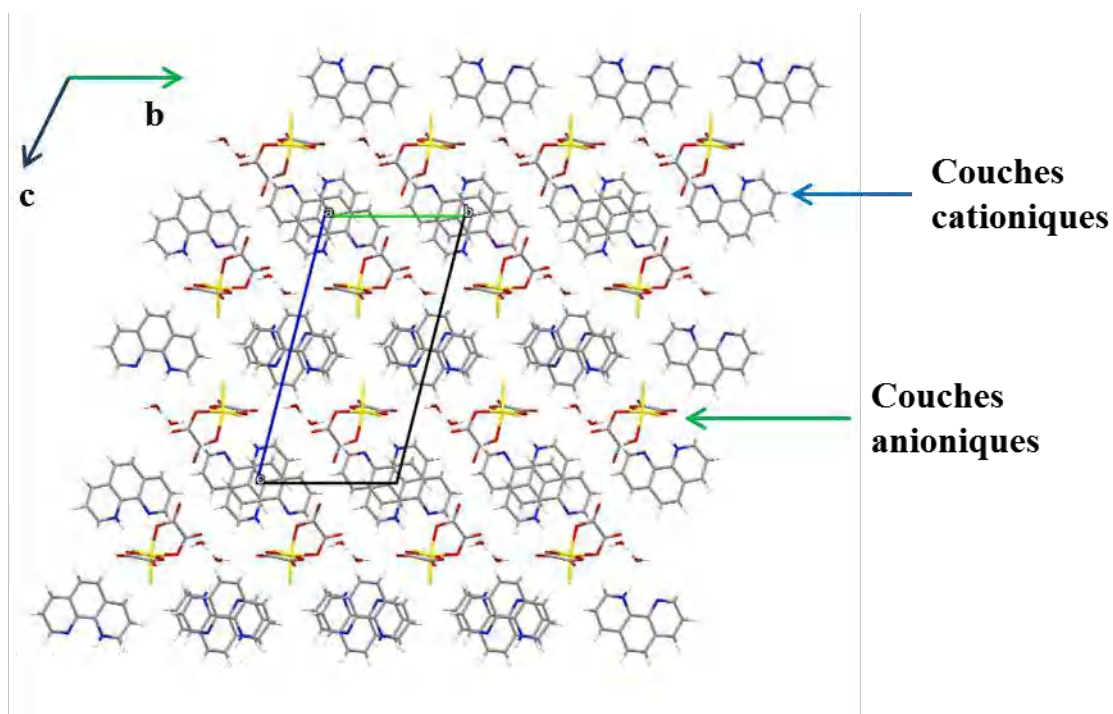


Figure 5 : Vue en légère perspective de la projection de la structure sur le plan (b, c)

Les molécules d'eau viennent s'insérer entre les octaèdres $[\text{SnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ (Figure 6).

On distingue clairement des rangées entières de molécules prises en sandwich entre deux rangées d'anions $[\text{SnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$.

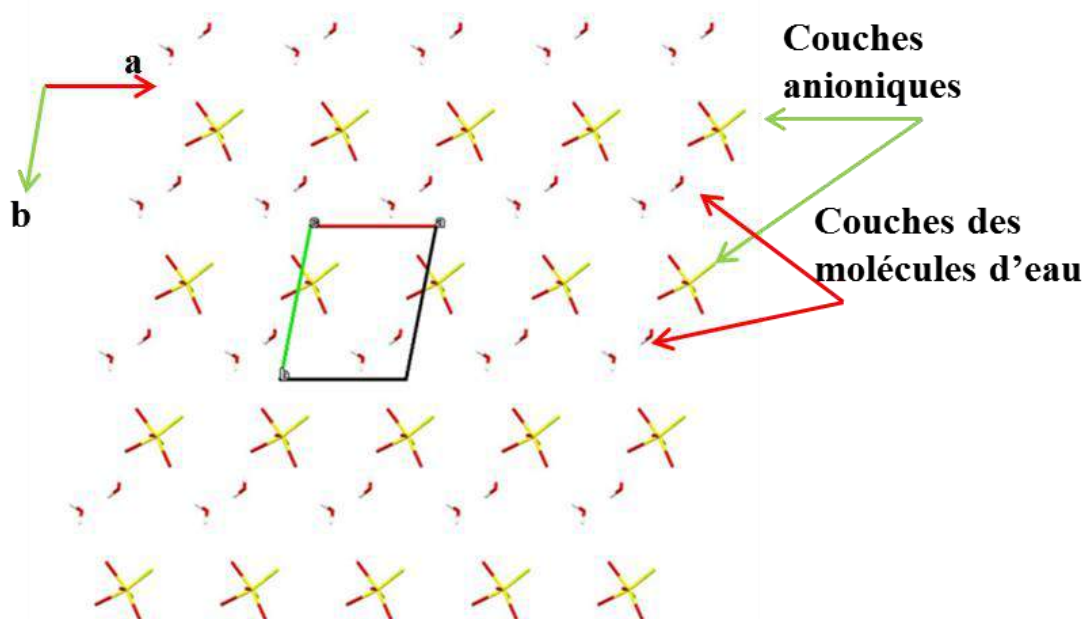


Figure 6 : Projection de la couche anionique située à $c = \frac{1}{4}$

L'atome Sn(IV), centré dans l'octaèdre de l'anion $[\text{SnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ est hexacoordiné par deux atomes de fluor et deux molécules d'acide oxalique où le métal est chélaté par deux oxygène. L'étain possède une géométrie octaédrique quasi-régulière. Les distances Sn-F varient entre 1.948 et 1.964 Å ; les longueurs de liaisons Sn-O sont comprises entre 2.0654 et 2.0967 Å. Les liaisons Sn-O et Sn-F s'écartent des valeurs moyennes mentionnées dans la littérature [10-12] ; ceci peut être expliqué par la présence des différentes interactions hydrogène dans ce composé. Les valeurs des angles et des longueurs de liaisons autour de l'étain sont résumées Annexes XI.

La molécule de phénanthroline a la capacité de se protonner en milieu acide ; la protonation peut se faire sur les deux atomes d'azote endocycliques. Dans notre cas, un seul atome d'azote a été protonné. Dans les deux cycles de la pyridine, les longueurs de liaisons C-C varient entre 1,357 et 1,412 Å ; dans le cycle phényle, elles sont comprises entre 1.332 et 1,445 Å. Les valeurs des distances de liaisons C-N vont de 1.318 à 1.362 Å.

La protonation de l'atome d'azote de la pyridine dans la molécule phénanthroline est confirmée car les cations pyridinium qui possèdent toujours un angle élargi C-N-C en comparaison avec la pyridine mère [13]. L'angle C-N-C, normalement compris entre 116,3 et 116,73°, va s'élargir lorsque l'azote est protonné pour atteindre des valeurs comprises entre 122,39 à 123,1° (dans notre cas).

Les longueurs et angles de liaisons pour le composé XI sont mentionnés Annexes XI).

3.6.7 Cohésion de la structure cristalline:

L'architecture supramoléculaire [14] est assurée par des interactions de type liaisons hydrogène selon les trois dimensions. En effet ces liaisons hydrogène sont de plusieurs types et s'établissent dans toutes les directions de l'espace ; nous avons comptabilisé quatre catégories : cations/eau, anions/eau, cations/cations et cations/anions (Tableau 3).

Tableau3 : Liaisons hydrogène dans le composé XI

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1w-H12w...O ⁱ 8	0.79	2.07	2.856(2)	178
O2W-H22w...O ⁱⁱ 6	0.85	2.14	2.971(3)	165
O1w-H11w...O4	0.85	1.95	2.773(2)	163
O2w-H21...O1w	0.85	2.05	2.896(3)	173
N3-H3...O1w	0.86	1.94	2.759(2)	158
C11-H11...O ^{vii} 2w	0.93	2.80	3.394(4)	123
C12-H12...O ^{vii} 2w	0.93	2.71	3.348(5)	127
C22-H22...O2w	0.93	2.44	3.155(2)	153
C37-H37...O ⁱⁱⁱ 2w	0.93	2.67	3.521(3)	152
N1-H1...F2	0.86	1.84	2.653(2)	156
C13-H13...O ^{viii} 3	0.93	2.47	3.348(3)	157
C13-H13...O ^{viii} 1	0.93	2.67	3.513(3)	151
C20-H20...O ^x 4	0.93	2.53	3.455(4)	175
C31-H31...O2	0.93	2.35	3.231(2)	157
C32-H32...F1	0.93	2.44	3.155(2)	133
C33-H33...O ^{vi} 7	0.93	2.70	3.628(3)	174
C36-H36...O ^{vi} 8	0.93	2.72	3.456(3)	137
C36-H36...F ^v 2	0.93	2.59	3.386(3)	144
C40-H40...O ^{iv} 6	0.93	2.44	3.333(2)	162
N1-H1...N2	0.86	2.40	2,742(3)	104
N3-H3...N4	0.86	2.39	2.730(2)	104

Les codes de symétrie : (i) $x-1, y-1, z$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x, -y, -z+1$; (iv) $-x+1, -y, -z+1$; (v) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vi) $-x+2, -y+1, -z+1$; (vii) $x+1, +y+1, +z$; (viii) $-x+2, -y+2, -z+2$; (ix) $x, +y+1, +z$; (x) $-x+1, -y+1, -z+2$

Liaisons hydrogène cations/eau :

L'empilement des couches cationiques parallèlement au plan (a, b) et le long de l'axe c est assuré en partie par des interactions hydrogène de types C-H...O_w et N-H...O_w. Les liaisons C-H...O_w se font directement entre couches cationiques et couches d'eau, les couches d'eau sont prises en sandwichs entre deux couches cationiques successives

(Figure 7).

Ces liaisons nous permettent de délimiter des chaînes et des cycles faisant intervenir les cations $C_{12}N_2H_9]^+$ en tant que donneurs et les atomes d'oxygène des molécules d'eau en tant qu'accepteurs pour donner naissance à une chaîne finie $D(3)$ (par interaction de $C37-H37...O2w, C22-H22...O2w$), un cycle $R_2^1(4)$ (par $C11-H11...O2w, C12-H12...O2w$) (Figure 7).

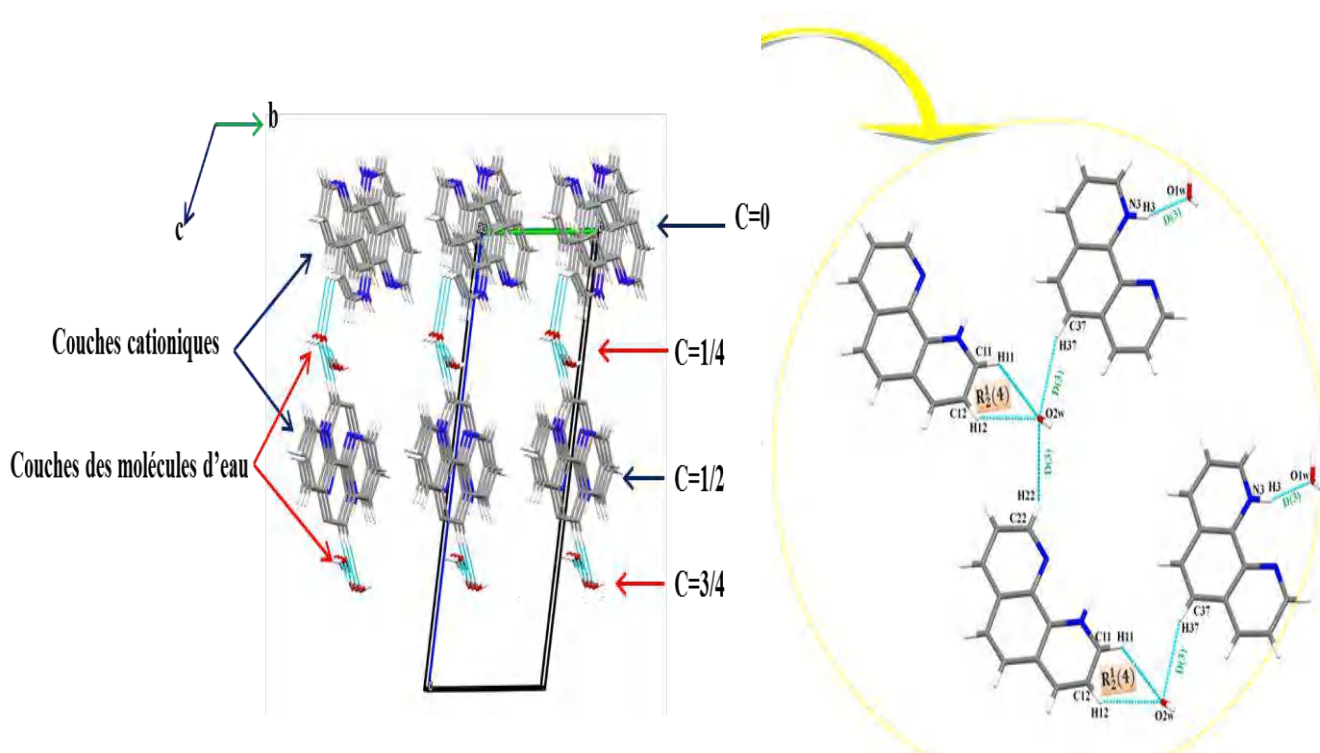


Figure 7 : Réseau de liaisons hydrogène cations/eau

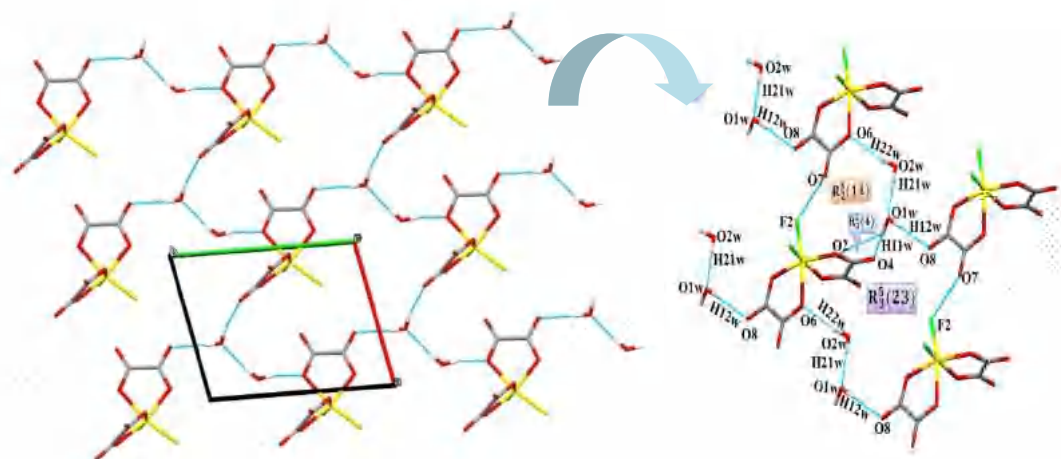
Dans le composé XI

Liaisons hydrogène eau/anions :

En plus d'être reliées entre elles ($O2w-H21...O1w$), les molécules d'eau établissent des liaisons hydrogène modérées, selon la qualification de Steiner [15], avec l'oxygène accepteur de l'unité anionique $[SnF_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ ($O2w-H22w...O6, O1w-H12w...O8, O1w-H11w...O4, O2w-H21...O1$) (Figure 8); ces interactions forment des cycles de motifs $R_3^5(23)$ par l'intermédiaire des distances courtes $F2...O7$ ($d=2,85\text{Å}$). Les cycles de motif $R_1^2(4)$ sont formés par les interactions $O1w-H11w...O4$ et $O1w-H11w...O2$. Les

interactions, O2w-H22w...O6, O2w-H21w...O1w, O1w-H11w...O2 et F2...O7, forment à leur tour les cycles $R_2^3(11)$.

Ces différents cycles de motifs de liaisons hydrogène qui se trouvent dans le plan (001) consolident le réseau supramoléculaire bidimensionnel (Figure 8).



**Figure 8 : Liaisons hydrogène eau/anions
dans le composé XI**

Liaisons hydrogène cations/anions et cations/cations (intramoléculaires) :

Les interactions entre cations et anions, et également cations/cations intramoléculaires, forment des cycles de motifs $R_2^1(4)$ (par C13-H13...O3 et C13-H13...O1), des cycles de motifs $R_7^8(29)$ (par C20-H20...O4, C13-H13...O3, N1-H1...F2, C42-H42...F2, C42-H42...F1, N3-H3...N4, C31-H31...O2 et N1-H1...N2) et enfin des cycles de motifs $R_2^2(7)$ (par C32-H32...F2, C31-H31...O2) (Figure 9).

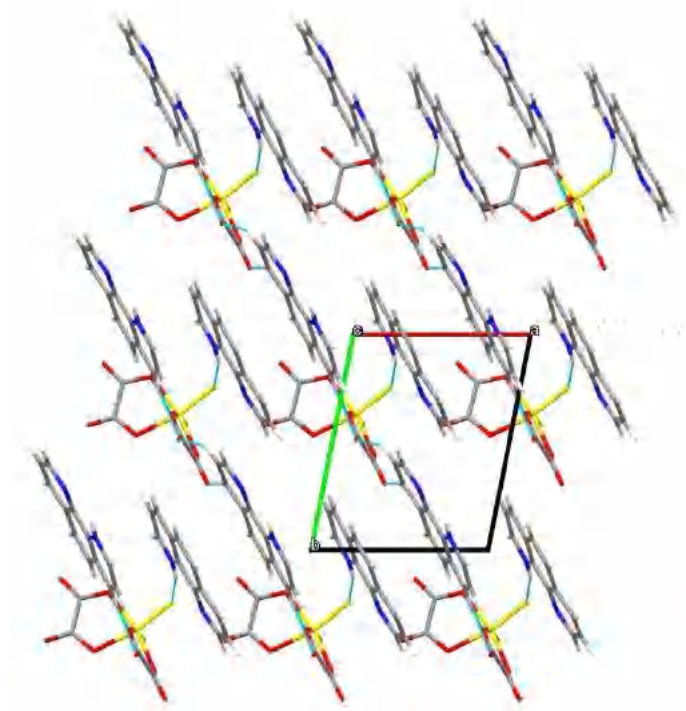
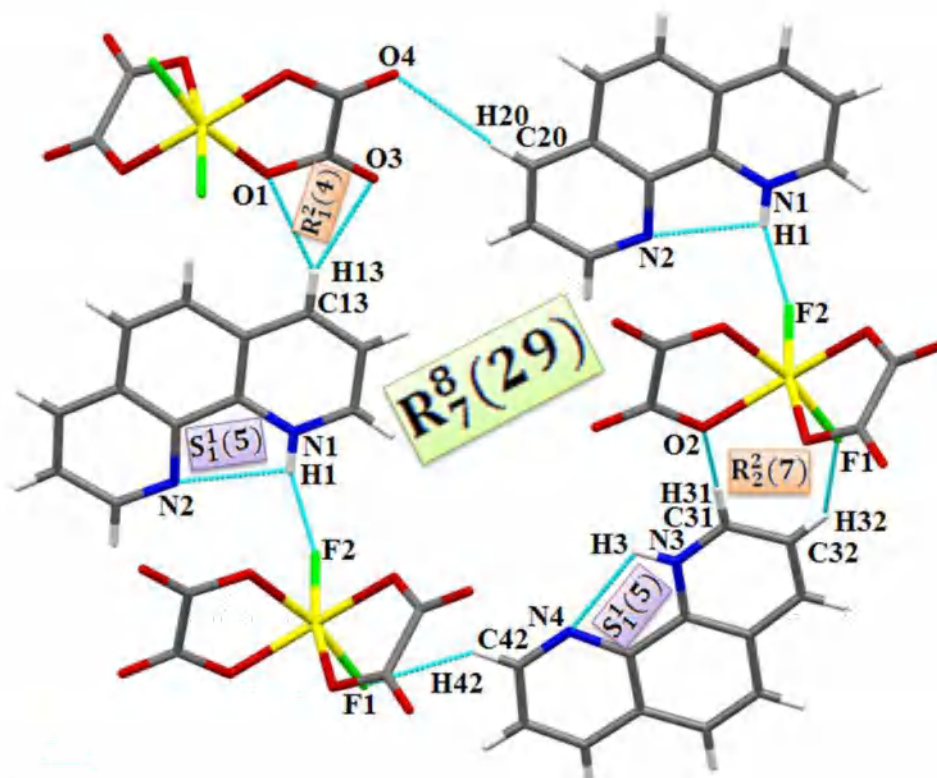
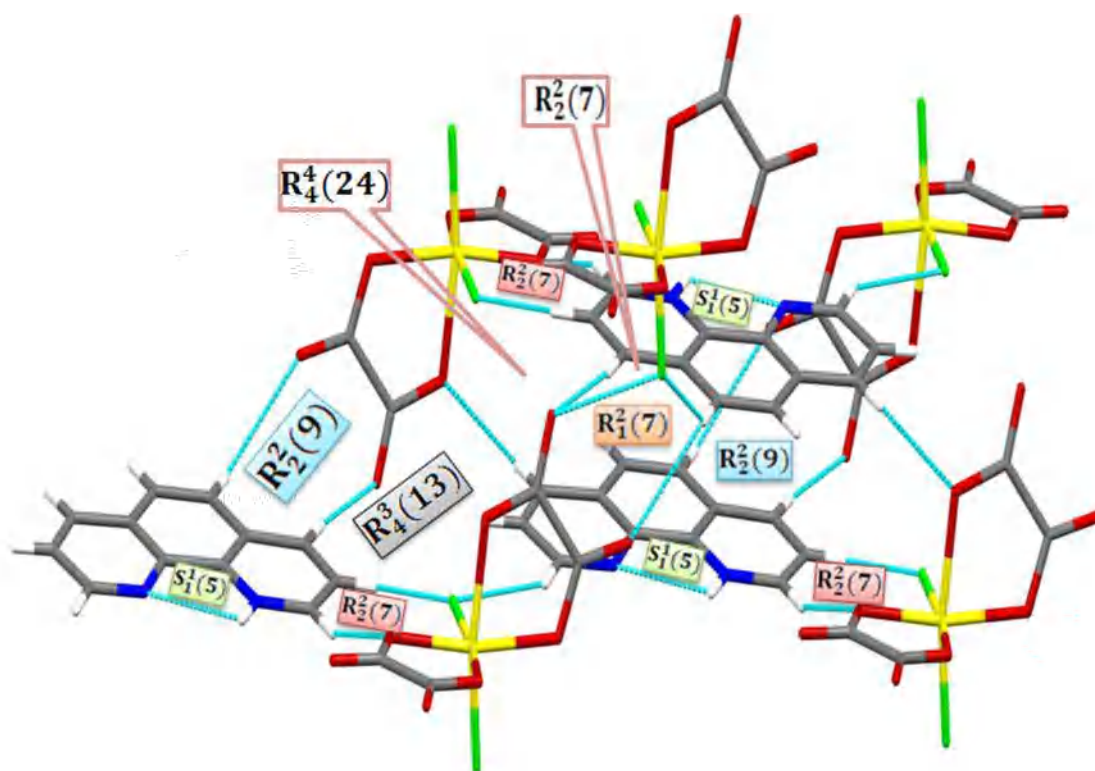


Figure 9 : Réseau de liaisons hydrogène cations/anions et cations/cations dans le composé XI

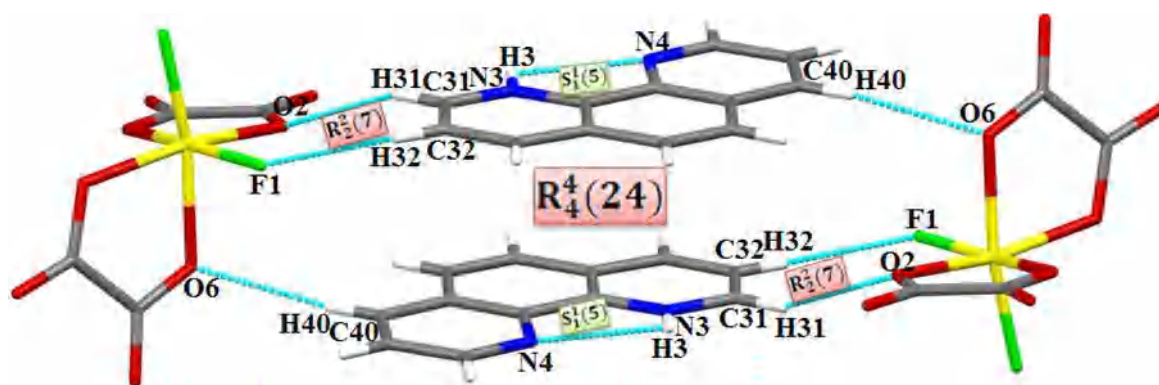
Pour plus de clarté, nous avons détaillé les vues de ces différents cycles de motifs dans les figures 9a, 9b, 9c, 9d et 9e.



9 a



9 b



9 c

Les interactions $\pi \dots \pi$:

D'autres interactions viennent renforcer la cohésion dans le cristal, il s'agit des interactions $\pi \dots \pi$ entre les cycles phénanthrolium (distance < 3.80) et également les liaisons C-H... π (< 3.80), (Tableau 4 et Figures 10 et 11)

Tableau4 : les interactions $\pi \dots \pi$

Interactions	Distances(Å)
Cg(1)... Cg(3)	3.7811(15)
Cg(3)...Cg(3)	3.4292(16)
Cg(8)...Cg(7)	3.6939(12)
Cg(7)...Cg(9)	3.6742(11)
Cg(8)...Cg(9)	3.6754(12)
C(42)-H(42)...Cg ⁱ (14)	2.97

Les codes de symétrie : (i)-x,-y-1-z

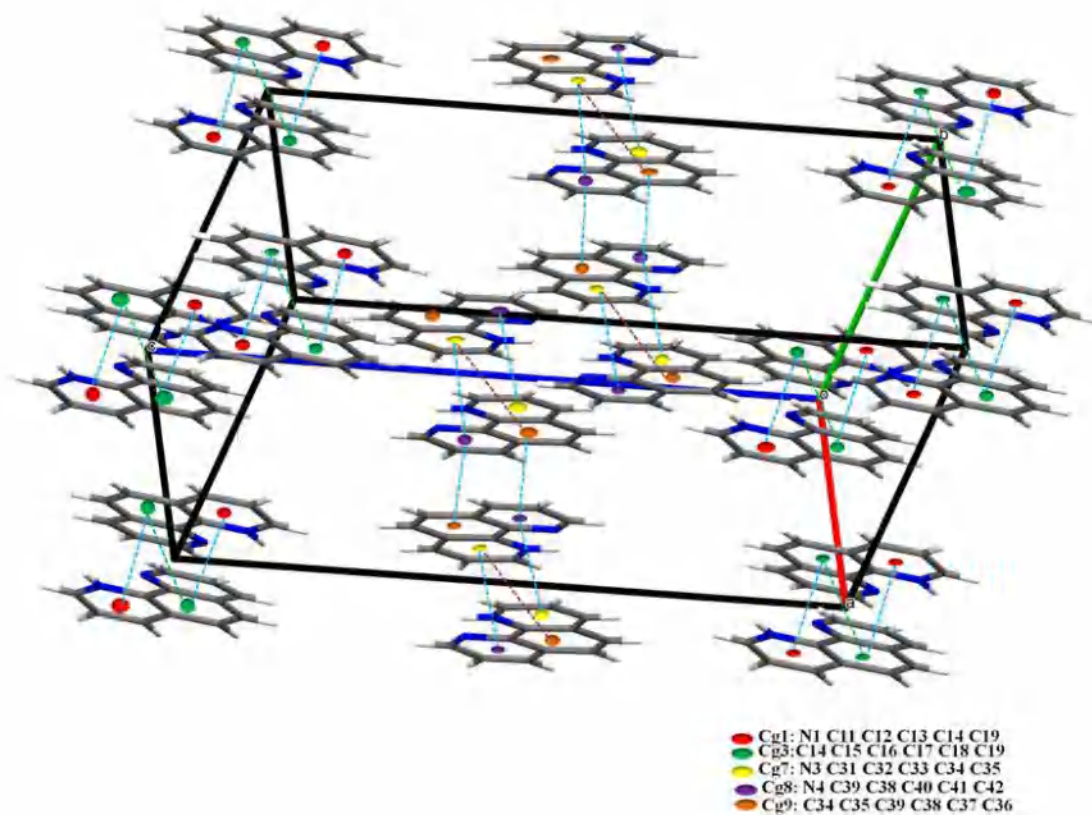


Figure10 : Vue en perspective des entités organiques, montrant les interactions $\pi \dots \pi$ entre les cycles phénanthrolium.

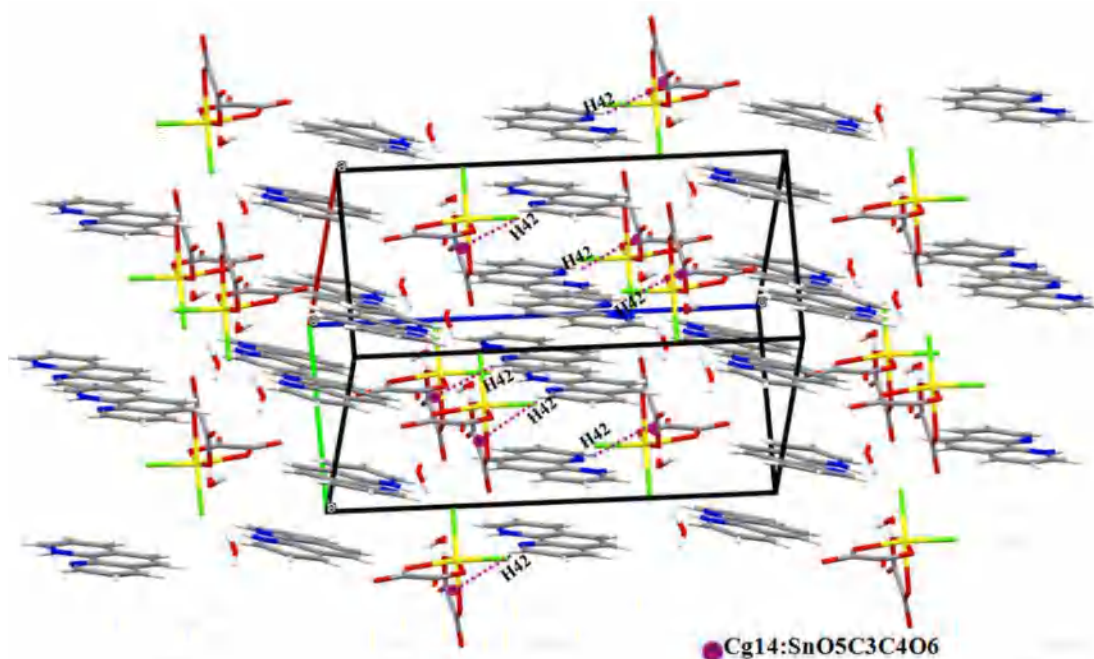


Figure 11 : Vue en perspective de la structure cristalline, montre l'interaction C-H... π le long de l'axe c.

3.6.8 Analyse des surfaces d'Hirshfeld :

Pour avoir un aperçu sur la présence de liaisons hydrogène et les autres interactions intermoléculaires dans la structure cristalline du composé XI, nous avons complété notre étude par l'interprétation des surfaces d'Hirshfeld et les empreintes 2D de ce dernier, en utilisant le package Crystal Explorer 3.1 [16].

Les traces d_{norm} ont été cartographiées avec une échelle de gamme 1.212 a.u. de couleur rouge et -0.569 a.u. de couleur bleue pour cette molécule. Les taches rouges sur les surfaces d'Hirshfeld indiquent les interactions impliquées dans les liaisons hydrogène. Les traces d'empreintes digitales 2D ont été préparées avec l'utilisation du même logiciel. La surface de potentiel électrostatique (ESP) a été obtenue en utilisant le logiciel gaussien [17].

Dans l'ESP, le potentiel électrostatique négatif apparaît dans la région rouge (accepteurs des hydrogène) et le potentiel électrostatique positif (donneur des liaisons hydrogène) apparaît en bleu (Figure 13) l'analyse des surfaces d'Hirshfeld de ce composé a été réalisée pour visualiser les différents types d'interactions présentes au sein d'une structure cristalline à l'aide du logiciel Crystal Explorer 3.1 [16] et du système TONTO [18]. Les surfaces d'Hirshfeld sont produites par la partition de l'espace au sein d'un cristal ou le

rapport des densités d'électrons des pro molécules aux pro cristal est égal à 0.5 et sont cartographiées en utilisant la distance de contact normalisée d_{norm} [19] qui est définie en termes de distances d_e (externe) et d_i (interne) et les rayons de van der waals des atomes.

Les taches rouges sur le rond de la surface d_{norm} sont attribuées aux interactions O...H (Figure a).

Dans la carte d'indice de forme (Figure 12b), les taches adjacentes en forme de triangles rouges et bleus montrent des régions concaves qui indiquent les interactions d'empilement $\pi... \pi$, C-H... π .

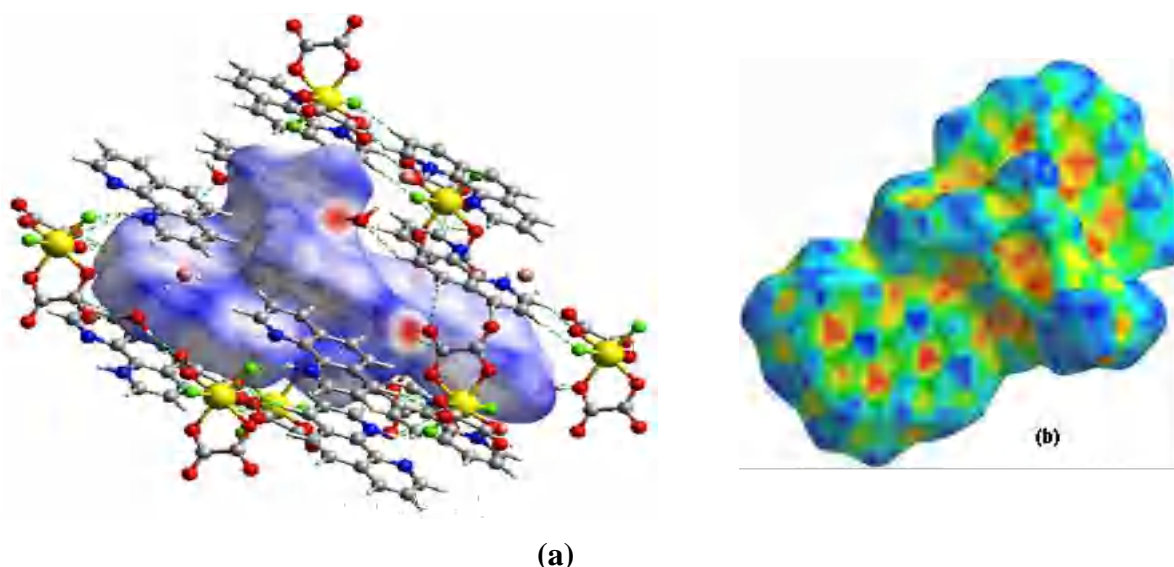


Figure 12 : Surfaces d'Hirshfeld 3D du composé XI cartographiées sur

(a) : d_{norm} (l'environnement moléculaire) et

(b) : indice de forme de la surface (la surface est montrée comme transparente pour permettre la visualisation de l'orientation et de la conformation des groupes fonctionnels)

Les cartes de potentiels électrostatiques sont codées par couleur et sont subdivisées en de nombreuses régions où ces différentes couleurs sont utilisées pour identifier différents potentiels.

Comme on peut le voir sur la carte de potentiel électrostatique présentée en Figure 13; le potentiel le plus négatif coloré en rouge est principalement localisé dans les atomes électro-négatifs situés dans la partie anionique de $[\text{SnF}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, où le bleu associé à la région positive maximale indique l'attraction la plus forte. Pourtant la région à potentiel

positif maximum colorée en bleu est localisée sur les atomes H de H₂O, la partie anionique en tant qu'accepteur et la partie cationique en tant que donneur.

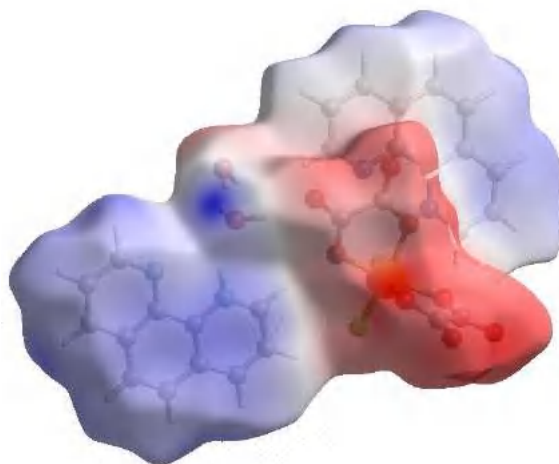


Figure13 : Carte du potentiel électrostatique moléculaire de
[(C₁₂N₂H₉)₂(SnF₂(C₂O₄)₂)₂H₂O]

Les proportions et la nature des interactions, données par le graphe 2D(Figure 14), montre que :

- Les liaisons hydrogène présentent 44.5% (O...H/H...O et F...H/H...F).
- Les interactions C-H... π présentent 16.1% (C...H/H...C).
- Les interactions π - π présentent 9.1% (C...C).

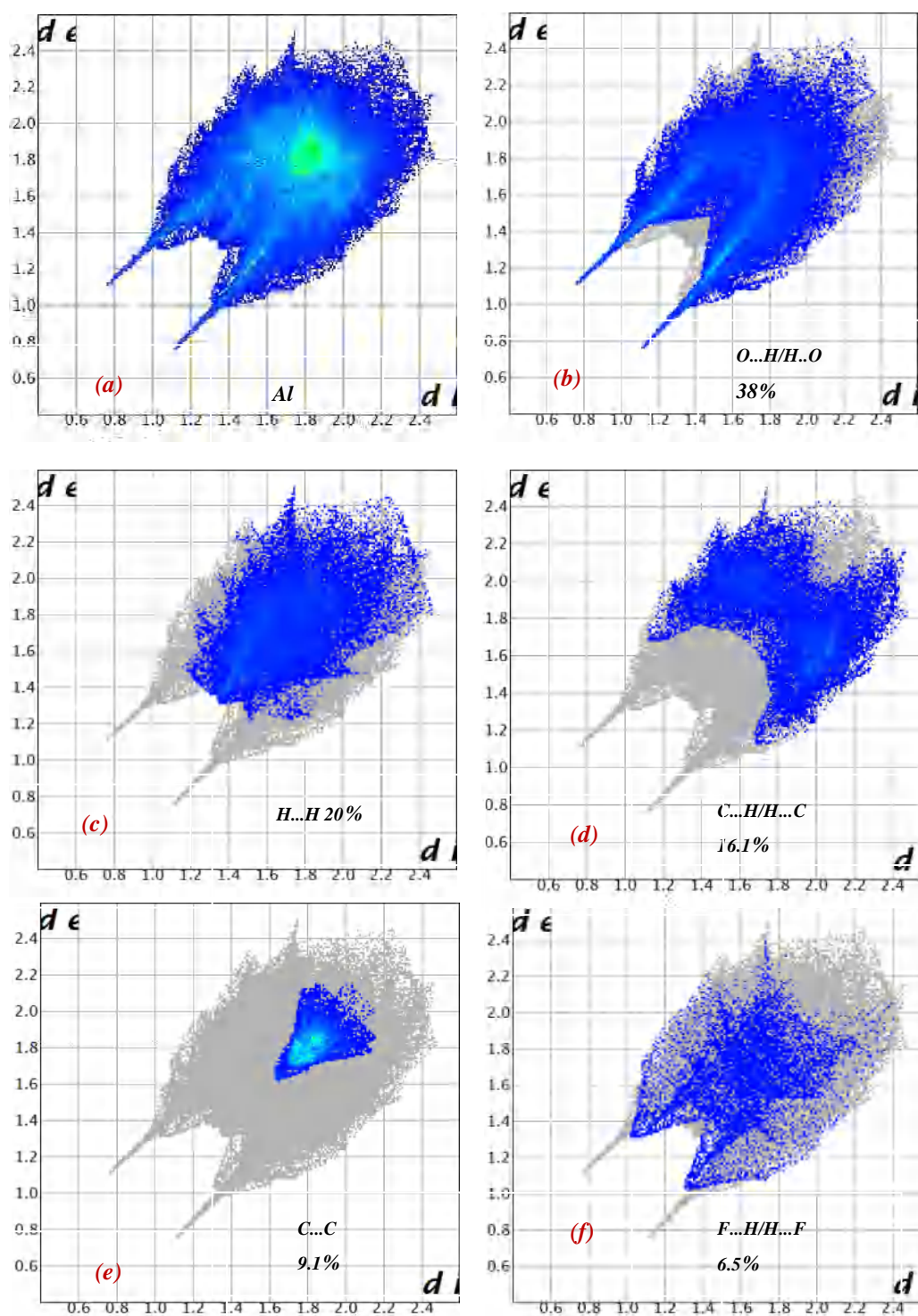


Figure 14: Empreintes des interactions les plus élevées du composé d_i correspond à la distance interne la plus proche d'un point donné de la surface d'Hirshfeld et d_e aux contacts externes les plus proches.

3.6.9 Analyse des frontières des orbitales moléculaires (FMO) :

Le calcul DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) à l'aide des quatre fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, ω B97X-D et M06-2X nous a permis d'analyser les FMO (frontière des orbitales moléculaires) et leurs énergies. L'énergie de gap ($\Delta\varepsilon$) entre les FMO peut expliquer l'éventuelle interaction CT (transfert de charge) ayant lieu dans notre composé. La capacité de donner un électron est due à l'HOMO et la capacité à accepter un électron est due au LUMO. Notre calcul DFT utilisé les fonctionnelles ω B97X-D et CAM-B3LYP qui montrent que $\Delta\varepsilon$ varie de 4,87 eV à 4.99eV (Tableau 5 et Figure 15), ce qui implique que notre composé hybride a de faibles valeurs $\Delta\varepsilon$ pour transférer des électrons entre les FMO.

La Figure 15 montre que la surface d'iso densité de l'HOMO du composé par les quatre fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, ω B97X-D et M06-2X à l'ensemble de base 6-311+G(d,p) est comparable, une faible différence a été obtenue dans les valeurs $\Delta\varepsilon$. Les surfaces iso densité et les écarts FMO correspondants montrent que ces orbitales moléculaires sont des orbitales π provenant des orbitales atomiques Py et Pz. Les HOMO et HOMO -1 sont repartis sur le cycle cis di fluoro bis oxalate stannate (IV) au fragment 1.10-phenanthroline. Des valeurs élevées de β_{HRS} ont été obtenues pour de petits écarts énergétiques (Figure 15). Ainsi, une relation inverse a été trouvée entre ces deux propriétés; le β_{HRS} et les écarts $\Delta\varepsilon$.

Tableau 5 : (E_{HOMO} , E_{LUMO} et $\Delta\varepsilon$)(en eV) et β_{HRS} (en u.a) obtenus à l'aide des quatre fonctionnelles DFT

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\Delta\varepsilon$	β_{HRS}
B3LYP	-7.14	-2.13	5.01	499.88
CAM-B3LYP	-7.25	-2.26	4.99	493.82
ω B97X-D	-7.59	-2.39	4.87	510.57
M06-2X	-7.10	-2.23	5.20	490.31

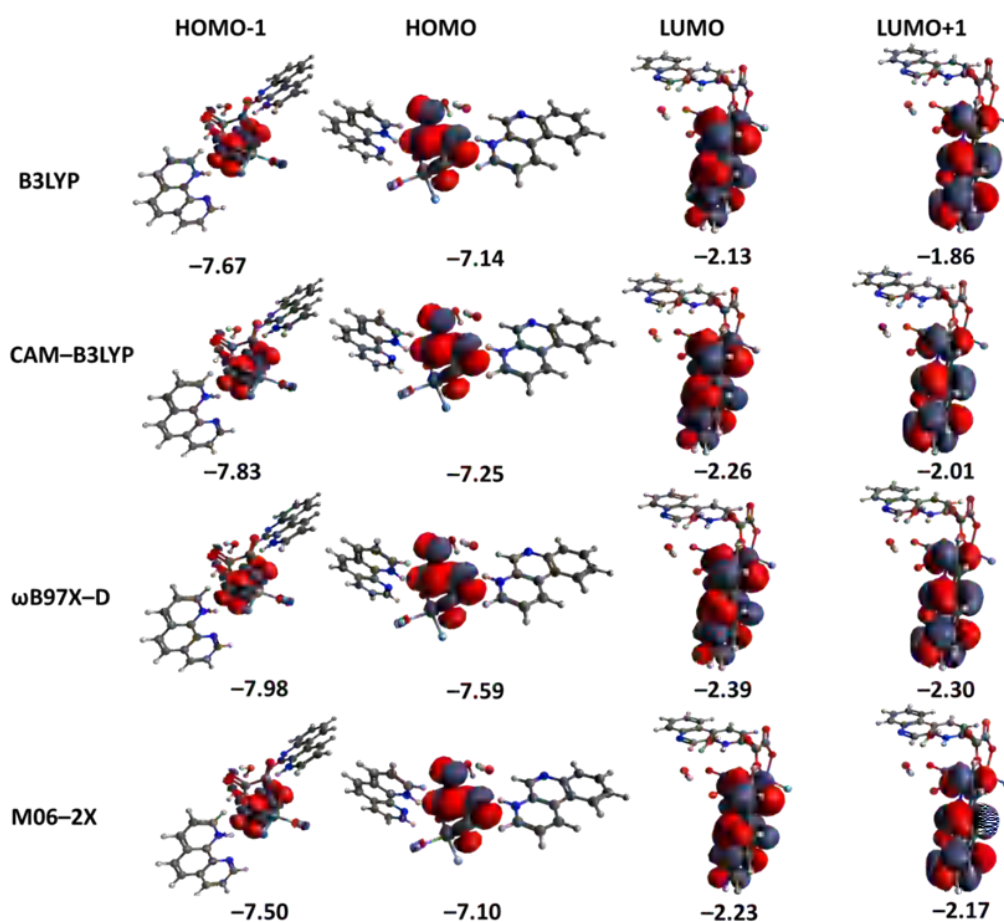


Figure 15 : Frontière des orbitales moléculaires du composé et de $\Delta\epsilon$ (en eV) calculé par les quatre fonctionnelles de la base 6-311+G (d,p)

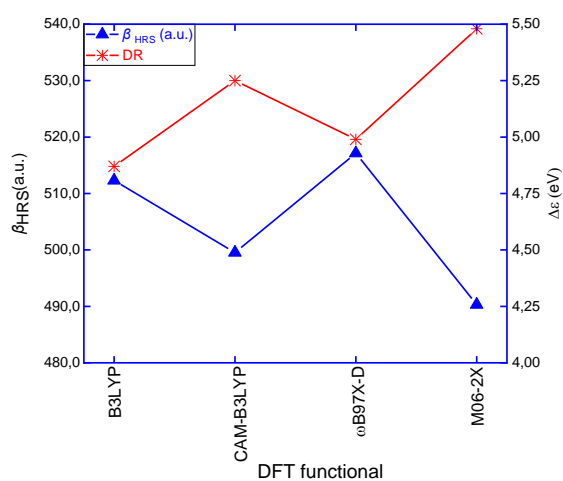


Figure 16 : Variations de β_{HRS} et $\Delta\epsilon$ pour le composé, déterminés à différents niveaux de DFT en utilisant les ensembles de bases 6-311+G(d,p)

3.6.10 Propriétés optiques linéaires et non linéaires:

Les quatre fonctionnelles les plus courantes (et citées plus haut) ont été adoptées pour renforcer la fiabilité de nos résultats de propriétés optiques linéaires et non linéaires (ONL) de second ordre. Les résultats des calculs après optimisation de la géométrie sont rapportés dans le (Tableau 6) et les (Figure 16-17).

L'hyper polarisabilité HRS (β_{HRS}) peut être déduite des mesures de génération de seconde harmonique induite par champ électrique (EFISHG). β_{HRS} est lié à l'intensité HRS de la lumière incidente non polarisée et à l'observation de la lumière polarisée diffusée dans le plan perpendiculairement au plan de propagation.

On peut obtenir plusieurs tenseurs indépendants pour le calcul de β en utilisant la méthode HRS, ce qui n'est pas possible par EFISHG [20]. Les rapports de dépolarisation (DR) peuvent également être obtenus en utilisant la méthode HRS. Etant donné que les deux polarisations sont détectées avec une sensibilité égale, et pour un signal incident non polarisé, la moyenne orientationnelle à la première hyperpolarisabilité β est :

$$\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle = \langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle + \langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle \quad (1)$$

Le $\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle$ et $\langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle$ peuvent être obtenus à partir des travaux déjà cités [21].

Le DR associé est défini comme :

$$\text{DR} = \frac{I_{\text{VV}}^{2\omega}}{I_{\text{HV}}^{2\omega}} = \frac{\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle}{\langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle} \quad (2)$$

Les $\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle$ et $\langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle$ sont des moyennes orientationnelles du tenseur de β_{ijk} . Les dix contributions d'hyperpolarisabilité calculées β_{ijk} peuvent être déduites des calculs d'hyperpolarisabilité directe. Ces invariants HRS sont calculés sans tenir compte des conditions de Kleinman.

$$\begin{aligned} \langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle &= \frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\zeta\eta} \\ &+ \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} + \frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} \\ &+ \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\varepsilon\varepsilon\eta} \\ &+ \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\zeta\varepsilon} \quad (3) \end{aligned}$$

$$\langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle = \frac{1}{35} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{8}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{3}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta}^2 - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\zeta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\zeta\varepsilon\varepsilon} \\
& - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\zeta\varepsilon} \quad (4)
\end{aligned}$$

Les fonctionnelles B3LYP [22], CAM-B3LYP[53], CAM-B3LYP[23], ω B97X-D[24] et M06-2X[25] ont été réalisées pour prédire le moment dipolaire μ , la polarisabilité α et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β , dans les bases 6-311+G(d,p)[26-28] et aug-cc-pVDZ [29] (ensembles de base pour H,C,N,O,F) et LANL2DZ[30,31] pour l'atome Sn. De fortes valeurs de μ , α et β ont été obtenues pour le composé avec les différentes fonctionnelles DFT utilisées (Tableau 6). Pour la polarisabilité moyenne $\langle \alpha \rangle$ et l'anisotropie de polarisabilité $|\alpha|$, les valeurs élevées ont été obtenues par les fonctionnelles ω B97X-D et B3LYP.

La valeur maximale de $\langle \alpha \rangle$ et $|\alpha|$ sont respectivement de 353,65 et 217,54 u.a, en utilisant le niveau ω B97X-D/aug-cc-pVDZ. Les valeurs de α montrent que cette différence n'est pas assez élevée pour être atteinte.

Nous avons montré que la fonctionnelle ω B97X-D donne un accord très étroit avec l'expérience par rapport aux autres fonctionnelles DFT utilisées.

Il faut noter que $\langle \alpha \rangle$ est dictée par la taille de la molécule tandis que le $|\alpha|$ présente des variations plus subtiles en fonction des molécules. Le même résultat a rapporté dans des études récentes [32-35].

Tableau 6 : Les calculs B3LYP, CAM-B3LYP, ω B97X-D et M06-2X de

μ , $\langle \alpha \rangle$, $|\alpha|$, $\beta_{//}$, β_{HRS} (u.a) et DR utilisant 6-311+G(d,p) et aug-cc-pVDZ (pour H, C, N, O, F) et LANL2DZ ensembles de base pour l'étain

		μ	$\langle \alpha \rangle$	$ \alpha $	$\beta_{//}$	β_{HRS}	DR
B3LYP	6-311+G(d,p)	8.56	351.41	209.13	–	499.88	4.53
	aug-cc-pVDZ	8.76	358.21	214.03	–	512.31	4.51
					175.31		
CAM-B3LYP	6-311+G(d,p)	8.19	349.11	207.65	–	493.82	4.47
	aug-cc-pVDZ	8.43	354.65	212.58	–	499.54	4.49
					158.54		
ω B97X-D	6-311+G(d,p)	8.79	357.36	212.29	–	510.57	4.88
	aug-cc-pVDZ	8.91	363.65	217.54	–	523.54	4.91

					182.74		
M06-2X	6-311+G(d,p)	8.02	340.15	205.82	-157.17	490.31	4.45
	aug-cc-pVDZ	8.27	346.87	210.98	-	517.23	4.73

Le β_{HRS} moyen effectué sur les orientations équiprobables dans la molécule indique la direction de transfert de charge (CT) dans la molécule. Dans notre cas, les valeurs β_{HRS} les plus élevées adhèrent à la direction xyz, ce qui indique une délocalisation importante des électrons et implique les orbitales en charge intramoléculaires [36].

Plusieurs types d'interactions dans le cristal augmentent leurs valeurs d'hyperpolarisabilité; parmi ces interactions, nous citons la présence de liaisons hydrogène. Ces interactions jouent un rôle crucial dans l'empilement cristallin [37]. Dans notre cas, ces types d'interactions augmentent la distribution de charge entre les deux molécules d'eau et les deux autres parties. La présence de liaisons hydrogène intermoléculaires N3-H3...O1w, N1-H1...F2 et O2w-H21...O1w (Figure 9), résulte d'un équilibre délicat entre les processus moléculaires et CT. Par conséquent, ces interactions affectent les propriétés optiques non linéaires (NLO) de notre nouveau composé hybride organique-inorganique. La même constatation a été rapportée par Benahsene et al. [38] dans leur étude récente des propriétés ONL pour deux nitrates de dapsonne en utilisant les calculs par DFT/B3LYP. La compréhension de ces interactions est un défi en particulier pour ces types de composés. Nos calculs ONL utilisant la méthode DFT aux fonctionnelles ω B97X-D et B3LYP donnent les valeurs β_{HRS} les plus élevées pour notre composé (Tableau 6, Figure 15 et 16). La fonctionnelle CAM-B3LYP montre de bons résultats de l'hyperpolarisabilité. Nos études théoriques précédentes [39-40] ont montré que la fonctionnelle CAM-B3LYP donne un calcul fiable de l'hyperpolarisabilité. Par rapport aux autres fonctions DFT utilisées dans cette étude, la fonction M06-2X donne les valeurs β_{HRS} les plus faibles. En fait, la valeur obtenue est de 490,31 u.a., donc comparable à celle obtenue en utilisant l'ensemble de base 6-311+G (d,p). Les résultats montrant que $\beta_{//}$ est inversement proportionnel aux valeurs de β_{HRS} . La même évaluation a été obtenue par D. Hadji and B. Champagne [32] dans leur étude computationnelle du $\beta_{//}$ et du β_{HRS} de six dérivés d'anhydrides en utilisant plusieurs fonctionnelles DFT. Le DR représente un paramètre important dans les composés ONL, qui couvre une large gamme de caractères dipolaires-autopolaires des composés. Leurs valeurs vont de 4,5 à 4,9 en utilisant les quatre calculs DFT (Tableau 6 et Figure 16).

La première hyperpolarisabilité β de ce nouveau composé hybride organique-inorganique est plus de dix fois supérieure à celle de l'urée [41-45] ; β a été calculée en utilisant la fonction ω B97X-D à l'ensemble de base aug-cc-pVDZ. Sur la base de ces résultats, on peut affirmer que ce composé hybride montre une bonne activité ONL et pourrait être un excellent candidat pour les matériaux avec une propriété ONL de second ordre.

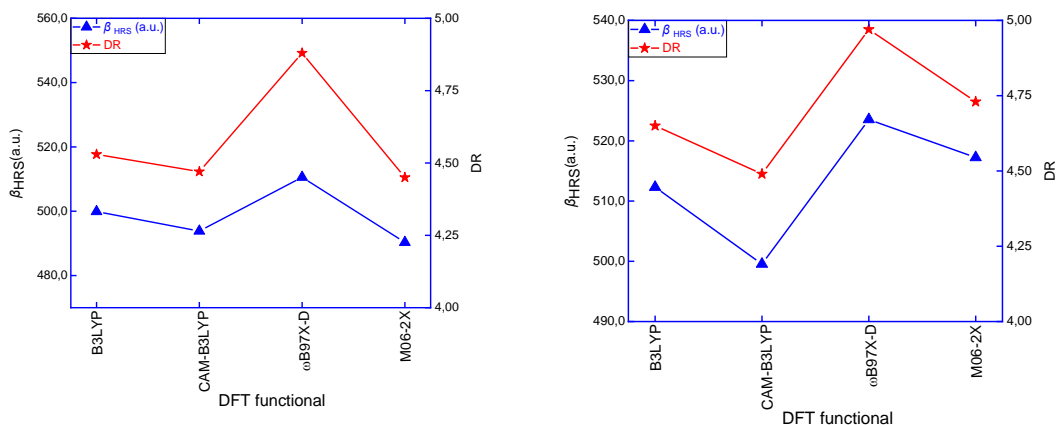


Figure17 : β_{HRS} et DR pour le composé à différentes fonctionnelles DFT, en utilisant le 6-311+G(d,p) (à gauche) et aug-cc-pVDZ

(À droite) pour H, C, N, O, F et LANL2DZ ensembles de base.

3.6.11 Conclusion :

Le sixième composé hybride dans la série à base d'oxalate est le $[2(C_{12}N_2H_9)SnF_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O]$. Il cristallise dans le groupe d'espace P-1. La molécule est formée par un anion $[SnF_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ et deux cations protonnés $[C_{12}N_2H_9]^+$, ainsi que deux molécules d'eau libres. Ces différentes molécules sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène et des interactions de type C-H... π et π ... π et permettent ainsi de garantir la stabilité et la cohésion dans la structure cristalline.

La structure présente des couches anioniques et cationiques parallèles au plan (a, b). Les couches anioniques sont situées à ($c = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$), les couches cationiques sont à ($c = 0$ et $\frac{1}{2}$).

L'étude des interactions intermoléculaires, mise en évidence lors de l'analyse des surfaces d'Hirshfeld, montre que les interactions intermoléculaires de type O...H/H...O (38%) et H/H (20%) sont les plus abondantes dans la structure. Une relation inverse a été trouvée entre l'hyperpolarisabilité de la diffusion Hyper-Rayleigh β_{HRS} et les gaps énergétiques. Le composé présente une grande valeur de β_{HRS} , ce qui le rend approprié pour les dispositifs optoélectroniques et optiques.

3.6.12 Références :

- [1] C. Trifa, S. Mokhtari, S. Bouacida, C. Boudaren, M. Boudraa, H. Merazig, *Acta Cryst.* 73, 369–375 (2017).
- [2] T. Shimanouchi, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 6, 6–993, (1977).
- [3] J. Hanuza, M. Maczka, J. Lorenc, A. Kaminskii, L. Bohaty, P. Becker, *J. Raman. Spectrosc.* 41, 424–430, (2010).
- [4] M. Amalanathan, I.H. Joe, V.K. Rastogi, *J. Mol. Struct.* 1006, 513–526, (2011).
- [5] N. Ennaceur, B. Jalel, R. Henchiri, M. Cordier, I. Ledoux-Rak, *J. Mol. Struct.* 1151, 126–134, (2017).
- [6] R.M. Asath, T.N. Rekha, S. Premkumar, T. Mathavan, A.M.F. Benial, *J. Mol. Struct.* 1125, 633–642, (2016).
- [7] N. Mhadhbi, S. Saïd, S. Elleuch, T. Lis, H. Naïli, *J. Mol. Struct.* 1105, 16–24, (2016).
- [8] I.M. Khan, A. Ahmad, M.F. Ullah, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 103, 42–49, (2011).
- [9] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Norskov, *Phys. Rev. B* 59, 7413–7421, (1999).
- [10] C. Pettinari, F. Caruso, N. Zaffaroni, R. Villa, F. Marchetti, R. Pettinari, Ch. Phillips, J. Tanski, M. Rossi, *J. Inorg. Bio.* 100, 58–69, (2006)
- [11] V. Arens, Ch. Dietz, D. Schollmeyer, K. Jurkschat, *J. Organometall.* 32, 2775–2786, (2013).
- [12] M.F. Davis, G.Reid W.Levason, M. Webster, *Polyhedron*, 5 930–936, (2006).
- [13] O. Ben Moussa, H. Chebbi, Y. Arfaoui, L.R. Falvello, M. Tomas, M.F. Zid, *J. Mol. Struct.* 1195, 344–354, (2019).
- [14] A. Kessentini, T. Dammak, M. Belhouchet, *J. Mol. Struct.* 1149, 818–827, (2017).
- [15] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 48–76, (2002).
- [16] K. Bak, A. Hansen, K. Ruud, T. Helgaker, J. Olsen, P. Jørgensen, *Chim. Acta* 90, 441–458, (1995).
- [17] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* 256, 454–464, (1996).
- [18] J.J. McKinnon, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *Chem. Commun.* 3814–3816, (2007).
- [19] D. Jayatilaka, D.J. Grimwood, A. Lee, A. Lemay, A. J. Russel, C. Taylo, S.K. Wolff, *Cassam-*

- Chenai and A. Whitton, TONTO—a system for computational chemistry, (2005).
- [20] A.M. Spackman, D. Jayatilaka, Hirshfeld surface analysis, *CrystEngComm* 11, 19–32, (2009)
- [21] F. Castet, E. Bogdan, A. Plaquet, L. Ducasse, B. Champagne, V. Rodriguez, *J. Chem. Phys.* 136, 024506, (2012).
- [22] R. Bersohn, Y.H. Pao, H.L. Frisch, *J. Chem. Phys.* 45 3184, (1966).
- [23] A.D. Becke, *J. Phys. Rev. A* 38, 3098, (1988).
- [24] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, *J. Chem. Phys. Lett.* 393, 51–57, (2004).
- [25] J.D. Chai, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* 128, 084106, (2008).
- [26] Y. Zhao, D.G. Truhla, *J. Phys. Chem A* 110, 13126–13130, (2006).
- [27] R.C. Binning, L.A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* 11, 1206–1216, (1990).
- [28] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72, 650, (1980).
- [29] A.D. McLean, G.S. Chandler, *J. Chem. Phys.* 72, 5639, (1980).
- [30] H. Thom Jr., Dunning, *J. Chem. Phys.* 90, 1007–1023, (1989).
- [31] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82, 270, (1985).
- [32] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82, 299, (1985).
- [62] D. Hadji, B. Champagne, *Chem. Afr.* 2, 443–453, (2019).
- [33] D. Hadji, A. Rahmouni, D. Hammoutène, O. Zekri, *J. Mol. Liq.* 286, 110939, (2019).
- [34] M. Boukabene, H. Brahim, D. Hadji, A. Guendouzi, *Theor. Chem. Acc.* 139, 47, (2020).
- [35] D. Hadji, *Mater. Chem. Phys.* (2021).
- [66] N. Ennaceur, B. Jalel, R. Henchiri, M. Cordier, I. Ledoux-Rak, *J. Mol. Struct.* 1151, 126–134, (2018).
- [36] A.H. Benahsene, R. Henchiri, N. Ennaceur, M. Carcelli, H. Merazig, L. Bendjed- dou, *J. Mol. Struct.* 1178, 375–383, (2019).
- [37] D. Hadji, A. Rahmouni, *J. Mol. Struct.* 106, 343–351, (2016).
- [38] A.H. Benahsene, R. Henchiri, N. Ennaceur, M. Carcelli, H. Merazig, L. Bendjeddou, *J. Mol. Struct.* 1178, 375–383, (2019).
- [39] D. Hadji, A. Rahmouni, *J. Chem.* 4, 185–192, (2015).
- [40] D. Hadji, H. Brahim, *Theo. Chem. Acc.* 137, 180, (2018).

- [41] I. Ledoux, J. Zyss, *J. Chem. Phys.* 73, 203–213, (1982).
- [42] A. Yousefi, S. Javadian, N. Dalir, J. Kakemam, J. Akbari, *RSC Adv.* 5, 11697, (2015).
- [43] B. Baroudi, K. Argoub, D. Hadji, A.M. Benkouider, K. Toubal, A. Yahiaoui, A. Djafri, *J. Sulf. Chem.* 41, 1–16, (2020).
- [45] T. Bensafi, D. Hadji, A. Yahiaoui, K. Argoub, A. Hachemaoui, A. Kenane, B. Baroudi, K. Toubal, A. Djafri, A.M. Benkouider, *J. Sulf. Chem.* (2020).
- [45] A. Benmohammed, D. Hadji, A. Guendouzi, Y. Mouchaal, A. Djafri, A. Khelil, *J. Electron. Mater.* 50, 5282-5293, (2011).

4. Partie III. Activité Biologique

4.1.1 Introduction :

Ces dernières années, l'intérêt porté aux antioxydants naturels, en relation avec leurs propriétés thérapeutiques, a augmenté considérablement. Des recherches dans diverses spécialités ont été développées pour l'extraction, l'identification et la quantification de ces composés à partir de plusieurs substances naturelles à savoir, les plantes médicinales et les produits agroalimentaires.

Les radicaux libres sont produits dans notre organisme sous l'action de facteur déclenchant externes (UV, radiations ionisantes, métaux de transition, fumées de combustion, poussières d'amiante et de silice, antiseptiques, médicaments, pesticides, solvant...) mais également dans le cadre de phénomène biologiques importants, comme la respiration cellulaire.

Certaines cellules immunitaires (leucocytes, macrophages) utilisent quand à celles les radicaux libres pour les destructions de microorganismes infectieux dans leurs lysosomes. Parmi les radicaux libres auxquels notre organisme est exposé, on retrouve les espèces actives de l'oxygène tels que les radicaux libres auxquels notre organisme est exposé, on retrouve les espèces actives de l'oxygène tel que les radicaux super oxyde ($O_2^{\cdot-}$), hydroxyde (OH^{\cdot}) et peroxydes (RO^{\cdot}), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'oxygène singlet (1O).

La production permanente de ces molécules réactives dans notre corps généralement contrôlée par l'action de système enzymatiques (super oxyde dismutase, glutathion peroxydase, catalase...) ou d'antioxydants (vitamine E, β -carotene...). Lorsque cet équilibre précaire est rompu en faveur des radicaux libres, il se produit un « stress oxydatif », qui va entraîner la peroxydation des lipides, l'attaque des bases azotées et des acides aminés. Par les dommages ainsi causes à nos cellules, ces différents mécanismes semblent jouer un rôle prépondérant dans le phénomène du vieillissement et engendrer des pathologies tels que des cancers et des troubles neuro dégénératifs, comme les maladies d'Alzheimer ou des parkinson, l'apport exogène d'antioxydants (alimentation, médicaments...) pourrait donc ralentir, voire prévenir, ces désordres physiologiques.

Activité Biologique

De nombreuses méthodes ont été mises au point pour déterminer l'activité anti-oxydante d'aliments, d'extraits ou de composés individuels ; ces tests peuvent se diviser en deux catégories :

Les tests mesurant le transfert d'électrons ou d'hydrogène vers un radical coloré stable facile à tester (DPPH, TEAC) et ceux faisant intervenir une compétition (ORAC, décoloration de β -carotène et de crocine) entre l'antioxydant et une cible à protéger (pigments, lipides).

D'après une étude récente, 19 méthodes sont utilisées actuellement pour l'estimation in vitro du pouvoir antioxydant d'un échantillon. La méthode au DPPH représente le test le plus souvent adopté.

Les essais biologiques étudiés sont les suivantes :

Activités anti-oxydantes :

- 1- Piégeage des radicaux libres à l'aide du DPPH.
- 2- Chélation des ions métalliques.
- 3- Piégeage du radical ABRS⁺.
- 4- La réduction du complexe cuivre-neocuproène (CUPRAC méthodes)
- 5- Activité de blanchissement du β -carotène
- 6- Superoxide scavenging activity (DMSO alcaline)
- 7- Pouvoir réducteur
- 8- Total en β -carotène et lycopène, total chlorophylle et caroténoïde, total caroténoïde, total phénolique, total flavonoïde, total saponines

Description du lecteur de microplaque Perkin Elmer :

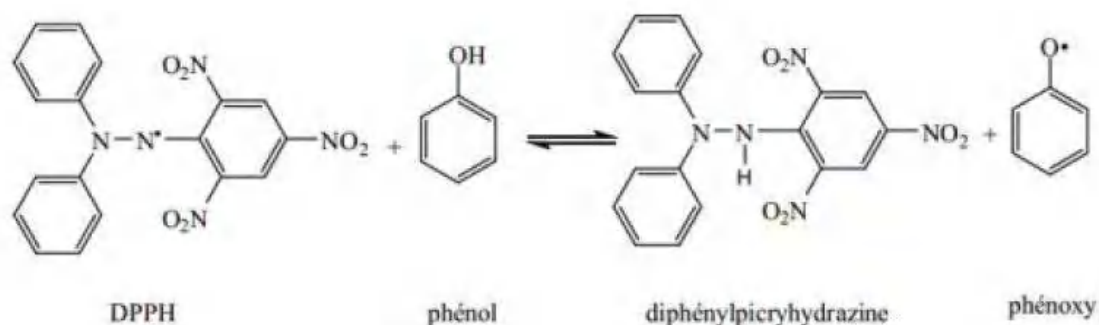
La lecture de microplaque Enspire de Perkin Elmer est une plateforme très accessible à la recherche pour détecter l'émission et ou l'absorbance de la lumière.

4.1.2 Tests de l'activité antioxydante :

4.1.2.1 Méthode du DPPH :

Le composé chimique 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (α, α -diphényl- β -picrylhydrazyle) fut l'un des premiers radicaux libres utilisé pour étudier la relation structure-activité antioxydante des composés phénoliques cette activité est déterminée selon la méthode de Molyneux[1]

Activité Biologique



Mécanisme réactionnel d'un antioxydant avec le DPPH*

Un volume de 40 μ l de différentes concentrations de chaque échantillon ainsi que l'antioxydant standard (BHT), est déposé en triplicata sur une microplaque à 96 puits, en ajoutant sur chaque puit un volume de 160 μ l d'une solution méthanoïque de DPPH (0,4mM).

Le contrôle négatif est préparé en parallèle, en mélangeant 40 μ l du méthanol 160 μ l d'une solution méthanoïque de DPPH, à la même concentration utilisée. Après incubation à température ambiante à l'obscurité pendant 30min, la microplaque est insérée dans le spectrophotomètre pour mesurer l'absorption à 517nm, la capacité à piéger le radical DPPH a été calculée selon l'équation suivant :

$$\text{Inhibition \%} = (A_{\text{contrôle}} - A_{\text{Extrait}}) * 100 / A_{\text{contrôle}}$$

A_{contrôle}: L'absorbance de la réaction ne contenant que les réactifs.

A_{extrait}: L'absorbance de la réaction contenant les réactifs de l'extrait.

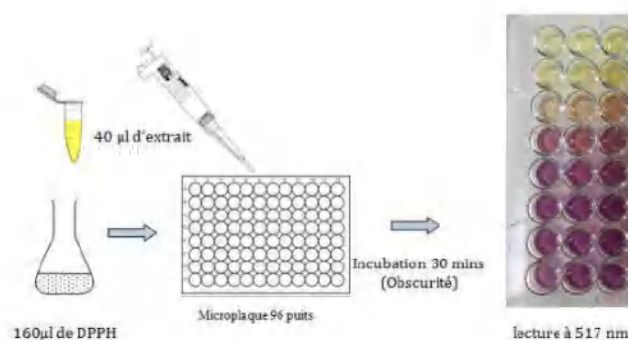


Figure1 : Procédure de test DPPH

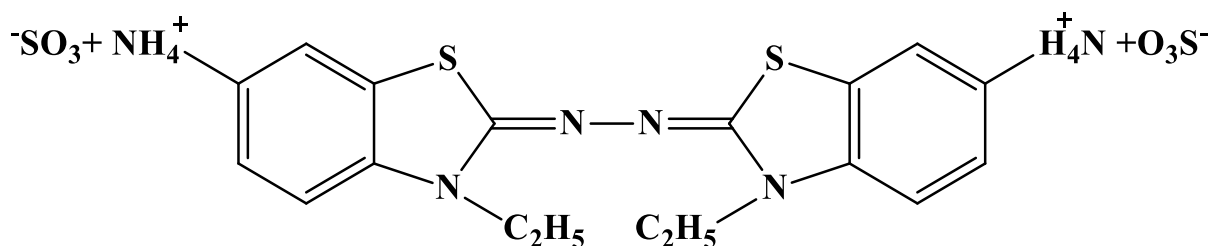
Tableau1 : Test de DPPH sur les composés :

Extrait	Inhibition dans le test DPPH %							
	12.5 µg	25 µg	50 µg	100 µg	200 µg	400 µg	800 µg	IC ₅₀ µg/mL
(Composé II) 2(C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O)Cl ₆ Sn .2Cl .H ₂ O	7,66± 0,00	73,51± 0,41	67,31±11,0	61,82±0,41	71,76±0,96	68,82±0,14	71,05±0,14	29.55±0.10
(Composé V) C ₇ H ₁₁ N ₃ O .2Cl	1.00±0.01	35,02± 0,03	59,72±0,29	76,98±0,00	82,80±0,20	85,05±0,10	86,01±0,20	44.64±0.21
BHA^b	76,55±0,48	79,89±0,26	81,73±0,10	84,18±0,10	87,13±0,17	89,36±0,19	90,14±0,00	6.14±0.41
BHT^b	49,09±0,76	72,63±2,06	88.73±0,89	94.00±0,31	94.97±0,08	95.38±0,41	95.02±0,23	12.99±0.41
α-Tocopherol^b	37,21±1,82	81,53±1,51	89,23±0,12	89,38±0,19	89,45±0,22	89,99±0,23	89,52±0,33	13.02±5,17

BHA: Butylatedhydroxyanisole, BHT:butylated hydroxytoluene

4.1.2.2 Piégeage du radical ABTS^{·+} :

Dans la Méthode TEAC (Trolox équivalent antioxydant capacity), l'activité anti-oxydante totale d'une molécule est déduite de sa capacité à inhiber le radical ABTS^{·+}, obtenu à partir de L'ABTS (sel d'ammonium de l'acide 2,2-azino bis (3-ethylbenzothiazdine-6-sulfonique) comparativement à un antioxydant de référence.



ABTS : Sel d'ammonium de l'acide 2,2-azino bis-(3-éthyle benzoline-6-sulfonique)

Cette activité est déterminée par la méthode Pellegrini[2]

A partir de l'ABTS et du persulfate de potassium $K_2S_2O_8$ les deux produits en solution aqueuse sont mélangés et mis à l'abri de la lumière pendant 12-16h, l'absorbance de la solution ainsi obtenue est ajustée par de l'éthanol ou de l'eau à $0,700 \pm 0,020$ à 734nm avant l'usage.

Activité Biologique

La procédure consiste à prendre 160µl (ABTS⁺), ajouter 40 µl (extrait), attendre 10 min et lecture 734nm.

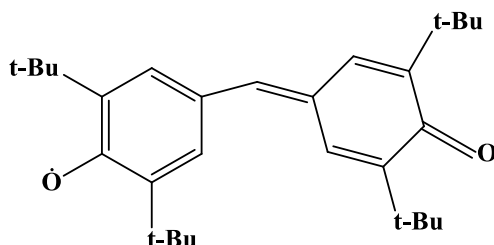
Tableau2 : Test d'ABTS sur les composés II et IV :

Extrait	Inhibition dans le test ABTS %							
	12.5 µg	25 µg	50 µg	100 µg	200 µg	400 µg	800 µg	IC ₅₀ µg/mL
(Composé II) 2(C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O)Cl ₆ Sn ·2Cl ·H ₂ O	14,94± 0,70	68,81 ±0,00	94,90± 0,12	94,94± 0,12	95,02 ±0,07	95,10 ±0,18	Sat	24,15± 0,16
(Composé IV) 2(C ₉ H ₈ NO)Cl ₆ Sn·2 (H ₂ O)	3,92±1,84	35,87±0,89	73,05±0,30	81,45±0,20	82,63±0,82	83,93±0,20	88,02±0,27	36,40±0,12
(Composé V) C ₇ H ₁₁ N ₃ O ·2Cl	34,45±0,64	68,82±0,09	93,47±0,28	93,84±0,18	93,41±0,09	94,00±0,18	Sat	18,71±0,16
BHA^b	92.83±1,42	94.68±0,42	94.95±0,90	95.32±0,25	95.59±0,47	95.83±0,15	95,86±0,10	1.81±0.10
BHT^b	69.21±0,40	78.23±1,34	88.12±1,28	88,76±3,07	90.85±1,74	90.95±0,51	96.68±0,39	1.29±0.30

4.1.2.3 Radicale de Galvinoxyl (GOR) :

Différentes quantités des produits ont été ajoutées dans une solution de méthanol de radical galvinoxyl [3] de sorte que la concentration finale en galvinoxyl soit $C=10^{-4}$ mol/dm⁻³.

20 min après l'ajout des produits l'absorbance a été mesurée à 862nm. Les valeurs des IC₅₀ ont été calculées à partir de l'absorbance en fonction de la dépendance à la concentration. Le méthanol a été utilisé comme « blanc ».



2,6-Di-tert-butyl-α(3,5-di-tert-butyl-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)-p-tolyloxy, radical libre (Galvinoxyl)

Activité Biologique

Tableau 3 : Test de Galvinoxyl ou radical (GOR) sur les composés

Extrait	Inhibition dans le testGalvinoxyl radical (GOR) %							
	12.5 µg	25 µg	50 µg	100 µg	200 µg	400 µg	800 µg	IC ₅₀ µg/mL
(Composé I) C ₁₂ H ₁₃ N ₇ ·Cl ₆ Sn·2(H ₂ O)	35.93±0.00	82.75±0.02	88.34±0.25	88.35±0.16	88.28±0.11	88.54±0.18	89.11±0.04	13.71±0.03
(Composé II) 2(C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O)·Cl ₆ Sn·2Cl(H ₂ O)	7.42±0.00	20.55±1.36	89.23±2.13	93.78±0.26	96.53±0.23	96.74±0.24	96.94±0.05	34.63±1.2
(Composé V) C ₇ H ₁₁ N ₃ O .2Cl	12.37±0.04	12.99±0.04	31.54±0.77	82.96±0.55	92.07±0.06	92.19±0.11	92.21±0.09	66.26±0.09
(Composé VIII) C ₄ Cl ₂ O ₈ Sn·2(C ₅ H ₇ N ₂)	6.49±0.00	38.68±1.40	76.89±0.46	87.34±0.02	88.46±0.13	88.78±0.07	89.10±0.14	34.26±0.31
(Composé XI) [(C ₁₂ N ₂ H ₉) ₂ (SnF ₂ (C ₂ O ₄) ₂ 2H ₂ O)]	6.54±0.59	27.31±0.24	54.60±0.00	82.61±0.00	88.13±0.04	88.68±0.07	89.15±0.04	51.54±0.14
	1.5625	3.125 µg	6.25 µg	12.5 µg	25 µg	50 µg	100 µg	IC₅₀µg/mL
BHA^b	25.99±2,56	39.15±0.88	54.16±0.27	65.02±1,26	70,19±0.51	70.32±0.65	70.60±0,10	5.38 ±0,06
BHT^b	34,66±2.62	49,23±0.77	61,29±0.69	68,89±0,26	70,02±0.50	70,49±0,55	71,13±0,74	3.32±0,18

4.1.3 Activité antifongique:

Depuis une trentaine d'années, de nombreuses maladies infectieuses n'ont pas encore été totalement éradiquées [4,5]. Cette situation s'est empirée avec l'avènement du VIH dans les années 1980. Pour parer à cette situation, les chercheurs ont essayé de développer de trouver ou de synthétiser des substances à activité antifongique.

4.1.3.1 Méthode du Test de l'activité antifongique:

Le champignon phytopathogène *Fusarium oxysporum f.sp. lycopersici* a été testé pour la toxicité fongique en évaluant l'inhibition de la croissance mycelienne d'agents phytopathogènes : l'activité inhibitrice des composés synthétisés, sur la croissance mycélium des deux agents phytopathogènes, est déterminée en mesurant la croissance

Activité Biologique

radiale du champignon sur le milieu PDA(Potato,Dextrose,Agar),contenant les différents composés à tester.

Ainsi, un volume de 1ml de DMSO contenant 1mg de produit lyophilisé a été ajouté à 100ml de milieu PDA à 60°C, préalablement stérilisé puis reparti dans 4 boîtes de Petrie. De même 1ml de DMSO a été ajouté à 100ml de milieu PDA, a été considéré comme un contrôle positif. Le contrôle négatif contient le milieu PDA seul sans aucun autre produit (Song et al,2004).

Un disque de 5mm de diamètre est prélevé sur un jeune milieu culture fongique et est déposé aseptiquement au centre de la boîte de Pétri contenant le milieu PDA et le composé à tester.

Après 7jours d'incubation à 28°C, la croissance mycélienne de l'agent phytopathogène est mesurée à l'échelle millimétrique. Les résultats ont été exprimés en pourcentage d'inhibition de croissance de chaque champignon pour le composé testé par rapport aux diamètres moyens des colonies de chaque champignon cultivé dans le milieu témoin. Ainsi, l'activité d'inhibition a été exprimée en pourcentage et a été calculée selon la formule

$$I = [(C-T) / C] \times 100 \text{ (Dennis et al., 1971)}$$

Où I= taux d'inhibition en% ; C= croissance radiale de l'agent phytopathogène en mm du milieu PDA avec DMSO (témoin) ; T= croissance radiale en mm de phytopathogène contenant le produit à tester.

Pour identifier la concentration inhibitrice la plus faible, le test a été répété avec 1mg/ml,0.5mg/ml,0.3mg/ml et 0.1mg/ml de solvant. Le même résultat a été obtenu ce qui signifie que la concentration seuil d'efficacité peut être faible.

4.1.3.2 Activité d'inhibition des composés synthétisés :

Tableau 4 :Test sur le composé II : $2(C_{11}H_{15}N_3O) Cl_6Sn. 2Cl . H_2O$

[mg/ml]	I %
51,2	28,81
102,4	40,56
204,8	67,11
410,2	84,98

Activité Biologique

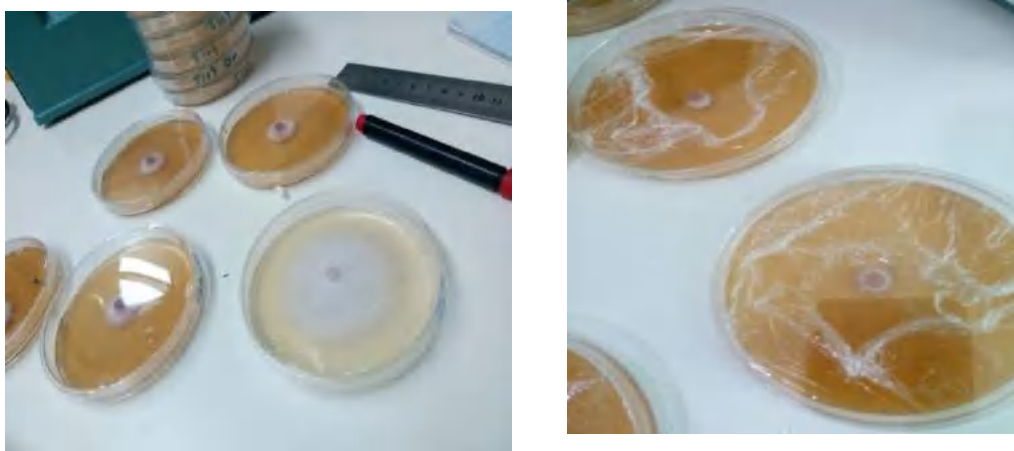


Figure 2: Boîtes de petri et activité d'inhibition du produit II

Tableau 5 : Test sur le composé III : $2(C_5H_8N_3O) Cl_6 Sn$

[mg/ml]	I %
12,8	4,50
25,6	9,94
51,6	12,94
102,4	52,72

Tableau 6 : Test sur le composé (V) : $C_7H_{11}N_3O \cdot 2Cl$

[mg/ml]	I %
6,4	2,78
12,8	4,23
25,2	9,30
51,2	9,76

Tableau 8 : Test sur le composé VII : $3(C_5H_6N) SnF(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$

[mg/ml]	I %
---------	-----

Activité Biologique

25,2	20,82
51,2	26,61
102,4	30,71

Tableau 7 : Test sur le composé IX : $2(C_5H_7N_2)(C_2O_4)_2Cl_2Sn$

[mg/ml]	I %
25,2	18,31
51,2	18,61
102,4	23,34

4.1.4 Conclusion :

Des études in-vitro de quelques composés ont été réalisées afin d'évaluer leurs activités comme antioxydants et activités antifongiques.

Les résultats obtenus montrent que certains de nos composés présentent des activités comme antioxydants par les différentes méthodes DPPH (pour les composés II et V), ABTS (pour II et V) et GOR (I, II, V et VIII) ; ce qui montre qu'ils possèdent des activités inhibitrices mais restent faibles au vu des petites valeurs des IC50.

Les tests réalisés sur les composés II, III, V, VII et IX, ont montré de bonnes activités antifongiques ; le composé II ayant la meilleure activité.

4.1.5 Référence :

- [1] M.S. Blois. Nature.29:119-91200, (1958).
- [2] Re. R. Pellegrini, N. Proteggente, A. Pannala, A. yang, M. Rice, C. Evans,Bio.Med 26,1231-1237,(1999).
- [3] Shi H, Noguchi N, Niki E. Galvinoxyl method for standardizing electron and proton donation activity. Methods Enzymol 2001;335:157-66.
- [4]C. Dennis and J. Webstert. Hyphal interaction.Trans.Br, mycol, soc.57(3):363-369, (1971).
- [5] W. Song, Ö. Zhoz, C.Yang, X.Cao, L. Zhang, and X. Liu. Crop.Protect.23,243-247, (2004).

Conclusion Générale

5. Conclusion Générale:

Le travail de notre thèse a consisté à synthétiser des composés à base de ligands organiques (amines) en présence de sels d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SnF_2). Nous avons entamé des séries de synthèses selon les schémas :

I. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + Ligands organiques (amines) en présence de HCl.

Beaucoup de réactions ont été effectuées, en prenant $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comme produit de départ et d'ajouter des amines et des dérivés d'amines à des concentrations et des conditions différentes.

Parmi les résultats obtenus, un certain nombre de composés étaient déjà connus. Nous avons retenu ceux qui sont nouveaux et ils sont au nombre de cinq il s'agit de quatre complexes à l'étain et un dernier où l'étain ne s'est pas fixé.

- 1- 6-phenyl 2, 4, 7-pteridinium triamino hexachlorstannate IV dihydraté de formule $[(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_7) \text{Cl}_6\text{Sn} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$
- 2- Bis 4 aminium antipyrine hexachlorostannate IV di Chloride mon hydraté de formule $[2(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}) \text{Cl}_6\text{Sn} \cdot 2\text{Cl} \cdot (\text{H}_2\text{O})]$
- 3- Bis 2-Aminium-4-methoxy-6-methylpyrimidinium hexachloro stannate(IV) de formule $[2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{O}) \text{Cl}_6\text{Sn}]$
- 4- Bis hydroxybenzopyridinium hexachlorostannate IV dihydrate de formule $[2(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}) \text{Cl}_6\text{Sn} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$
- 5- O-aminium benzoylhydrazidum di chloride de formule $[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} \cdot 2(\text{Cl})]$

Ces quatre structures sont rassemblées en chapitres 1, 2 et 3 ; le choix s'est fait en fonction des rapprochements des ligands afin de pouvoir étudier la similitude entre les structures et de comprendre les relations propriétés-structures afin de se fixer des perspectives.

Conclusion Générale

II. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + Ligands organiques (amines) en présence de l'acide oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Une bibliographie poussée et précise, nous a permis de vérifier que peu de composés mixtes au chlore et aux oxalates ont été répertoriés [1]. Toute une série de synthèses a été lancée et nous avons obtenu les complexes suivants :

- 6- Bis pyridinium cis dichloro bis oxalato stannate(IV) de formule $[2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{SnCl}_2]$.
 - 7- 2-Amino pyridinium cis dichloro bis oxalato Stannate (IV) de formule $[2(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{SnCl}_2]$.
 - 8- 4-Amino pyridinium cis dichloro bis oxalato Stannate(IV) de formule $[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2\text{Sn}2(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)]$.
 - 9- 2-Amino-4-méthoxy-6-méthylpyrimidine cis dichloro bis oxalato stannate(IV) de formule $[2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{SnCl}_2]$.
- III. l'acide oxalique a aussi été ajouté au système SnF_2 + Ligands.

Deux nouveaux complexes mixtes avec un anion contenant l'étain ont été isolés et étudiés, il s'agit de :

- 10- Tris (pyridinium) fluoro tris (oxalato) stannate(IV) monohydrate de formule $[3(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{SnF} \cdot \text{H}_2\text{O}]$.
- 11- Bis 1,10-phenanthroline cis di fluoro bis oxalate stannate (IV) dihydrate de formule $[2(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_9)(\text{SnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O}))]$.

L'empilement des onze structures se fait, en général, de la même manière. Les couches anioniques et les couches cationiques se développent parallèlement à l'un ou l'autre des trois plans du réseau cristallin. La cohésion dans toutes ces structures est assurée par des liaisons hydrogène et également par des interactions de type $\pi \dots \pi$ dans certains cas.

Des études des propriétés ont été réalisées, en fonction de la quantité de produit obtenu et en fonction des méthodes à notre disposition.

Des études des activités biologiques (antifongiques et antioxydants), de certains de nos composés, ont été réalisées et ont montré qu'ils possèdent des activités inhibitrices mais restent faibles au vu des petites valeurs des IC_{50} . Les composés II, III, V, VII et IX, ont montré de bonnes activités antifongiques ; le composé II ayant la meilleure activité.

Conclusion Générale

L'étude des interactions intermoléculaires et l'analyse des surfaces d'Hirshfeld pour le composé XI a montré que les interactions intermoléculaires O...H/H...O (38%) et H/H (20%) sont les plus abondantes dans la structure cristalline. Ce composé présente également une haute hyperpolarisabilité β_{HRS} , ce qui fait de lui un bon candidat pour les dispositifs optoélectroniques et optiques.

[1] M. Sarr, W. Diallo, A. Diasse-Sarr, L. Plasseraud, H. Cattey, *Acta Crystal Sect E*, 69, m851, (2013).

6. Annexes:

Annexe I : les résultats des expérience de diffraction des rayon x de 6-phenyl 2, 4,7pteridinium triamino hexachlorstannate IV dihydrate de formule $[C_{12}H_{13}N_7Cl_6Sn.2(H_2O)]$

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (Å^2)

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Sn	0.67198 (2)	0.10207 (2)	0.31663 (2)	0.02562 (5)
Cl3	0.52589 (9)	0.11778 (7)	0.43592 (6)	0.0387 (2)
Cl6	0.83139 (9)	0.09411 (7)	0.20132 (5)	0.03794 (19)
Cl1	0.50014 (10)	0.00976 (8)	0.24470 (7)	0.0449 (2)
Cl5	0.77017 (11)	-0.04985 (7)	0.36623 (7)	0.0455 (3)
Cl2	0.58321 (10)	0.25598 (7)	0.26783 (6)	0.0387 (2)
Cl4	0.85019 (8)	0.19588 (6)	0.39064 (6)	0.03291 (18)
N1	0.1307 (3)	0.0548 (2)	0.42399 (18)	0.0298 (6)
O2W	-0.0329 (3)	0.3125 (2)	0.2029 (2)	0.0476 (8)
H2WA	-0.072172	0.256841	0.198316	0.071*
H2WB	0.046197	0.310850	0.180104	0.071*
N3	0.1917 (3)	0.2208 (2)	0.44789 (19)	0.0307 (7)
N2	0.1144 (4)	0.1201 (3)	0.5500 (2)	0.0402 (8)
O1W	0.8498 (4)	0.0079 (2)	0.55379 (19)	0.0569 (8)
H1WA	0.829190	-0.042826	0.581098	0.085*
H1WB	0.812502	0.003779	0.507687	0.085*
N6	0.1428 (3)	-0.0654 (2)	0.1675 (2)	0.0403 (8)
H8A	0.122592	-0.121815	0.187471	0.048*
H8B	0.153811	-0.059001	0.116568	0.048*
N7	0.1393 (3)	-0.0006 (2)	0.29368 (19)	0.0291 (6)
C7	0.2020 (4)	0.1291 (2)	0.0981 (2)	0.0291 (7)
N4	0.2630 (4)	0.3290 (3)	0.3498 (3)	0.0392 (8)
N5	0.2145 (3)	0.1800 (2)	0.23538 (18)	0.0270 (6)
C5	0.1929 (3)	0.1082 (2)	0.1850 (2)	0.0260 (6)
C12	0.1031 (3)	0.0970 (3)	0.0442 (2)	0.0351 (8)
H12	0.032079	0.055757	0.061531	0.042*

Annexes

C3	0.2221 (3)	0.2411 (3)	0.3706 (2)	0.0281 (7)
C2	0.1442 (3)	0.1307 (3)	0.4731 (2)	0.0297 (7)
C1	0.1579 (3)	0.0741 (2)	0.3471 (2)	0.0266 (7)
C6	0.1569 (4)	0.0109 (2)	0.2146 (2)	0.0292 (7)
C10	0.2133 (5)	0.1861 (3)	-0.0613 (3)	0.0511 (11)
H10	0.216593	0.205758	-0.114640	0.061*
C4	0.2010 (3)	0.1633 (2)	0.3154 (2)	0.0266 (6)
C11	0.1084 (4)	0.1257 (3)	-0.0356 (3)	0.0409 (9)
H11	0.040926	0.104115	-0.071463	0.049*
C8	0.3092 (5)	0.1892 (3)	0.0714 (3)	0.0498 (11)
H8	0.377746	0.210383	0.106780	0.060*
C9	0.3132 (6)	0.2175 (4)	-0.0090 (3)	0.0624 (14)
H9	0.384498	0.258020	-0.027119	0.075*
H7	0.121 (4)	-0.052 (3)	0.309 (2)	0.029 (10)*
H2A	0.082 (4)	0.072 (3)	0.563 (3)	0.033 (12)*
H2B	0.121 (5)	0.163 (4)	0.578 (3)	0.060 (18)*
H3	0.200 (4)	0.261 (3)	0.481 (2)	0.028 (10)*
H4A	0.293 (6)	0.333 (3)	0.304 (3)	0.064 (17)*
H4B	0.284 (4)	0.374 (3)	0.379 (2)	0.037 (12)*

Tableau 2: Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Sn	0.02510 (8)	0.02264 (9)	0.02910 (11)	0.00087 (9)	0.00140 (9)	-0.00258 (9)
Cl3	0.0376 (4)	0.0401 (6)	0.0383 (5)	-0.0040 (4)	0.0121 (4)	-0.0028 (4)
Cl6	0.0345 (3)	0.0435 (5)	0.0359 (5)	-0.0019 (4)	0.0092 (4)	-0.0082 (4)
Cl1	0.0340 (4)	0.0433 (6)	0.0573 (7)	-0.0065 (4)	-0.0050 (5)	-0.0161 (5)
Cl5	0.0544 (6)	0.0301 (5)	0.0520 (7)	0.0120 (4)	0.0000 (5)	0.0033 (4)
Cl2	0.0457 (5)	0.0306 (5)	0.0397 (6)	0.0101 (4)	-0.0024 (4)	0.0039 (4)
Cl4	0.0274 (4)	0.0339 (4)	0.0374 (5)	-0.0011 (3)	-0.0025 (4)	-0.0060 (4)
N1	0.0334 (14)	0.0278 (15)	0.0282 (16)	0.0036 (11)	-0.0022 (12)	0.0019 (12)
O2W	0.0434 (14)	0.0314 (14)	0.068 (2)	0.0038 (11)	0.0036 (16)	0.0001 (14)

Annexes

N3	0.0349 (15)	0.0296 (15)	0.0275 (16)	0.0004 (12)	-0.0030 (14)	-0.0077 (13)
N2	0.055 (2)	0.037 (2)	0.0282 (19)	-0.0066 (16)	0.0017 (16)	-0.0022 (16)
O1W	0.085 (2)	0.0478 (18)	0.0382 (17)	-0.0112 (17)	0.0095 (19)	0.0004 (14)
N6	0.061 (2)	0.0249 (14)	0.0348 (19)	-0.0027 (14)	0.0053 (16)	-0.0069 (13)
N7	0.0349 (15)	0.0215 (14)	0.0308 (17)	0.0006 (11)	0.0007 (12)	-0.0015 (12)
C7	0.0336 (17)	0.0274 (17)	0.0263 (18)	-0.0016 (12)	0.0015 (14)	-0.0023 (13)
N4	0.051 (2)	0.0295 (19)	0.037 (2)	-0.0097 (15)	0.0035 (18)	-0.0077 (15)
N5	0.0278 (13)	0.0241 (14)	0.0290 (16)	0.0006 (10)	0.0001 (12)	-0.0020 (12)
C5	0.0255 (12)	0.0237 (14)	0.0288 (16)	0.0011 (12)	0.0006 (13)	-0.0013 (15)
C12	0.0328 (16)	0.0352 (19)	0.037 (2)	-0.0017 (16)	0.0024 (15)	-0.0057 (18)
C3	0.0267 (14)	0.0260 (17)	0.032 (2)	0.0000 (13)	-0.0018 (14)	-0.0041 (14)
C2	0.0257 (15)	0.0327 (18)	0.0308 (19)	0.0022 (12)	-0.0030 (14)	-0.0011 (14)
C1	0.0267 (14)	0.0238 (15)	0.0291 (17)	0.0038 (12)	-0.0027 (14)	-0.0037 (12)
C6	0.0291 (16)	0.0254 (16)	0.0330 (19)	0.0025 (14)	0.0018 (15)	-0.0043 (13)
C10	0.069 (3)	0.052 (3)	0.033 (2)	-0.007 (2)	0.000 (2)	0.005 (2)
C4	0.0267 (14)	0.0262 (15)	0.0269 (17)	0.0032 (11)	-0.0022 (15)	-0.0024 (14)
C11	0.045 (2)	0.045 (2)	0.033 (2)	0.0020 (17)	-0.0039 (18)	-0.0060 (17)
C8	0.057 (3)	0.058 (3)	0.034 (2)	-0.025 (2)	-0.006 (2)	0.0009 (19)
C9	0.072 (3)	0.075 (3)	0.041 (3)	-0.035 (3)	0.000 (3)	0.011 (2)

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (Å, °)

Sn—C11	2.3967 (12)	C7—C12	1.379 (5)
Sn—C12	2.4041 (11)	C7—C8	1.389 (5)
Sn—C15	2.4191 (12)	C7—C5	1.479 (5)
Sn—C13	2.4440 (11)	N4—C3	1.305 (5)
Sn—C16	2.4606 (11)	N5—C5	1.305 (4)
Sn—C14	2.4671 (11)	N5—C4	1.360 (5)
N1—C2	1.324 (4)	C5—C6	1.455 (5)
N1—C1	1.335 (5)	C12—C11	1.388 (6)
N3—C3	1.351 (5)	C3—C4	1.418 (5)
N3—C2	1.375 (4)	C1—C4	1.387 (5)

Annexes

N2—C2	1.322 (5)	C10—C9	1.365 (6)
N6—C6	1.308 (4)	C10—C11	1.369 (6)
N7—C6	1.339 (5)	C8—C9	1.395 (6)
N7—C1	1.364 (4)		
C11—Sn—Cl2	92.48 (4)	N5—C5—C7	118.5 (3)
C11—Sn—Cl5	89.51 (5)	C6—C5—C7	121.4 (3)
C12—Sn—Cl5	177.76 (4)	C7—C12—C11	120.7 (4)
C11—Sn—Cl3	93.28 (5)	N4—C3—N3	120.4 (3)
C12—Sn—Cl3	89.73 (4)	N4—C3—C4	123.7 (4)
C15—Sn—Cl3	91.18 (4)	N3—C3—C4	115.8 (3)
C11—Sn—Cl6	90.86 (5)	N2—C2—N1	119.6 (4)
C12—Sn—Cl6	89.71 (4)	N2—C2—N3	117.7 (3)
C15—Sn—Cl6	89.23 (4)	N1—C2—N3	122.7 (3)
Cl3—Sn—Cl6	175.84 (3)	N1—C1—N7	117.1 (3)
C11—Sn—Cl4	179.52 (3)	N1—C1—C4	126.6 (3)
C12—Sn—Cl4	87.96 (4)	N7—C1—C4	116.3 (3)
C15—Sn—Cl4	90.05 (4)	N6—C6—N7	119.1 (3)
Cl3—Sn—Cl4	86.93 (4)	N6—C6—C5	122.9 (3)
Cl6—Sn—Cl4	88.93 (4)	N7—C6—C5	118.0 (3)
C2—N1—C1	114.9 (3)	C9—C10—C11	120.4 (4)
C3—N3—C2	123.1 (3)	N5—C4—C1	123.3 (3)
C6—N7—C1	122.7 (3)	N5—C4—C3	119.9 (3)
C12—C7—C8	119.2 (4)	C1—C4—C3	116.7 (3)
C12—C7—C5	122.5 (3)	C10—C11—C12	119.7 (4)
C8—C7—C5	118.1 (3)	C7—C8—C9	119.4 (4)
C5—N5—C4	119.4 (3)	C10—C9—C8	120.5 (4)
N5—C5—C6	120.1 (3)		

Annexe II : les résultats des expériences de diffraction des rayons x de Bis 4 aminium antipyrine hexachlorostannate IV di Chloride mon hydrate de formule $[2(C_{11}H_{15}N_3O)Cl_6Sn.2Cl(H_2O)]$

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (Å^2)

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Sn	0.74699 (2)	0.75796 (2)	0.27000 (2)	0.01314 (2)

Annexes

C11	0.57695 (4)	0.90750 (4)	0.15918 (2)	0.02067 (6)
C14	0.92138 (4)	0.61257 (3)	0.37660 (2)	0.02290 (7)
C13	0.95586 (4)	0.77789 (3)	0.16573 (2)	0.01865 (5)
C15	0.74115 (5)	0.57893 (3)	0.22254 (2)	0.02254 (6)
C12	0.76426 (4)	0.93604 (3)	0.31374 (2)	0.01981 (6)
C16	0.53138 (4)	0.74628 (4)	0.36615 (2)	0.02367 (6)
C18	0.85741 (4)	0.41865 (3)	0.02648 (3)	0.02241 (6)
C17	0.54268 (4)	0.28718 (3)	0.98021 (2)	0.02064 (6)
O1	0.76242 (15)	0.61817 (11)	-0.12709 (7)	0.0228 (2)
H1	0.754060	0.574537	-0.079279	0.034*
O2	0.78972 (12)	0.23147 (10)	0.24269 (7)	0.01954 (17)
H2A	0.802134	0.237509	0.191917	0.029*
O1W	0.77718 (17)	0.13119 (11)	0.12538 (8)	0.0279 (2)
H11	0.734345	0.171100	0.084674	0.042*
H21	0.756454	0.071895	0.144962	0.042*
C15	0.88534 (17)	0.18213 (17)	0.54737 (10)	0.0238 (3)
H15	0.945990	0.151237	0.593655	0.029*
N4	0.61576 (13)	0.32365 (11)	0.33740 (7)	0.01570 (16)
N5	0.47973 (13)	0.41957 (12)	0.33509 (7)	0.01697 (17)
N1	0.79691 (14)	0.80972 (11)	-0.19580 (7)	0.01681 (17)
N6	0.54825 (13)	0.42713 (11)	0.11601 (7)	0.01630 (16)
H6A	0.628609	0.370509	0.098438	0.024*
H6B	0.464244	0.423708	0.098861	0.024*
H6C	0.555420	0.505106	0.094769	0.024*
N3	0.79018 (14)	0.70908 (11)	0.03068 (7)	0.01779 (18)
H3A	0.779143	0.633310	0.036766	0.027*
H3B	0.875462	0.698533	0.053759	0.027*
H3C	0.711658	0.756730	0.056033	0.027*
C8	0.79709 (15)	0.77177 (12)	-0.05769 (8)	0.01517 (17)
C1	0.76575 (14)	0.81050 (12)	-0.27845 (8)	0.01568 (18)
C13	0.75698 (17)	0.35835 (14)	0.43559 (9)	0.0188 (2)
H13	0.730867	0.444222	0.407038	0.023*
C6	0.63542 (15)	0.90032 (14)	-0.31572 (9)	0.0191 (2)
H6	0.569913	0.958809	-0.287696	0.023*
C9	0.78505 (16)	0.72292 (12)	-0.12324 (8)	0.01644 (19)
C20	0.65782 (14)	0.31085 (12)	0.25821 (8)	0.01425 (17)

Annexes

N2	0.81228 (14)	0.91337 (11)	-0.17637 (7)	0.01684 (17)
C18	0.43365 (14)	0.46527 (13)	0.25622 (8)	0.01610 (18)
C21	0.29132 (17)	0.57195 (17)	0.23245 (11)	0.0248 (3)
H21A	0.279020	0.590162	0.173129	0.037*
H21B	0.206800	0.548353	0.263020	0.037*
H21C	0.296039	0.646373	0.245827	0.037*
C3	0.82795 (18)	0.71925 (16)	-0.39632 (10)	0.0231 (2)
H3	0.890257	0.657590	-0.422917	0.028*
C19	0.54252 (13)	0.39814 (12)	0.20653 (8)	0.01392 (16)
C14	0.84578 (17)	0.31098 (16)	0.50519 (10)	0.0215 (2)
H14	0.879320	0.365698	0.523940	0.026*
C22	0.40311 (18)	0.45865 (16)	0.41039 (10)	0.0222 (2)
H22A	0.463426	0.408726	0.458217	0.033*
H22B	0.389579	0.547349	0.403216	0.033*
H22C	0.305953	0.445567	0.419264	0.033*
C10	0.8317 (2)	0.98390 (15)	-0.05129 (11)	0.0245 (3)
H10A	0.829796	0.949863	0.008655	0.037*
H10B	0.926677	0.998986	-0.069837	0.037*
H10C	0.750210	1.062749	-0.065906	0.037*
C2	0.86337 (16)	0.71919 (14)	-0.31727 (10)	0.0201 (2)
H2	0.949967	0.659637	-0.291282	0.024*
C11	0.8419 (2)	1.01846 (16)	-0.24210 (10)	0.0259 (3)
H11A	0.832176	1.007902	-0.296319	0.039*
H11B	0.770220	1.097916	-0.235291	0.039*
H11C	0.942833	1.018604	-0.237876	0.039*
C12	0.70780 (14)	0.27410 (12)	0.40946 (8)	0.01537 (18)
C7	0.81382 (14)	0.89129 (12)	-0.09271 (8)	0.01549 (18)
C16	0.83467 (18)	0.09946 (16)	0.52065 (10)	0.0238 (3)
H16	0.860860	0.013610	0.549250	0.029*
C17	0.74427 (17)	0.14550 (13)	0.45072 (9)	0.0196 (2)
H17	0.709415	0.091219	0.432303	0.023*
C5	0.60492 (17)	0.90113 (15)	-0.39523 (10)	0.0220 (2)
H5	0.520023	0.962575	-0.421814	0.026*
C4	0.70043 (19)	0.81056 (16)	-0.43582 (10)	0.0227 (2)
H4	0.678977	0.811170	-0.489144	0.027*

Annexes

Tableau 2: Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Sn	0.01534 (4)	0.01282 (3)	0.01180 (4)	-0.00554 (2)	-0.00264 (2)	-0.00168 (2)
Cl1	0.01823 (12)	0.02300 (13)	0.01646 (12)	-0.00172 (10)	-0.00611 (10)	-0.00179 (10)
Cl4	0.02619 (14)	0.01870 (13)	0.02270 (15)	-0.00598 (11)	-0.01303 (12)	0.00054 (11)
Cl3	0.01532 (10)	0.02275 (13)	0.01858 (13)	-0.00729 (10)	0.00028 (9)	-0.00526 (10)
Cl5	0.03766 (18)	0.01930 (13)	0.01680 (13)	-0.01643 (13)	-0.00385 (12)	-0.00375 (10)
Cl2	0.02502 (13)	0.01643 (11)	0.02082 (14)	-0.00718 (10)	-0.00297 (11)	-0.00747 (10)
Cl6	0.02185 (13)	0.02812 (16)	0.01921 (14)	-0.01045 (12)	0.00386 (11)	-0.00230 (12)
Cl8	0.01873 (12)	0.01754 (12)	0.02652 (16)	-0.00516 (10)	0.00219 (11)	-0.00093 (11)
Cl7	0.02180 (13)	0.01820 (12)	0.02177 (14)	-0.00406 (10)	-0.00564 (11)	-0.00549 (10)
O1	0.0358 (6)	0.0192 (4)	0.0182 (4)	-0.0146 (4)	-0.0049 (4)	-0.0030 (3)
O2	0.0183 (4)	0.0202 (4)	0.0175 (4)	0.0000 (3)	-0.0030 (3)	-0.0070 (3)
O1W	0.0457 (7)	0.0179 (4)	0.0184 (5)	-0.0066 (5)	-0.0060 (5)	-0.0044 (4)
C15	0.0195 (5)	0.0359 (8)	0.0146 (5)	-0.0093 (5)	-0.0035 (4)	-0.0025 (5)
N4	0.0174 (4)	0.0173 (4)	0.0121 (4)	-0.0040 (3)	-0.0026 (3)	-0.0043 (3)
N5	0.0157 (4)	0.0209 (4)	0.0135 (4)	-0.0040 (3)	0.0004 (3)	-0.0059 (3)
N1	0.0229 (4)	0.0169 (4)	0.0119 (4)	-0.0082 (4)	-0.0035 (3)	-0.0018 (3)
N6	0.0185 (4)	0.0177 (4)	0.0124 (4)	-0.0060 (3)	-0.0017 (3)	-0.0026 (3)
N3	0.0235 (5)	0.0177 (4)	0.0123 (4)	-0.0078 (4)	-0.0027 (3)	-0.0017 (3)
C8	0.0181 (4)	0.0157 (4)	0.0118 (4)	-0.0062 (4)	-0.0018 (3)	-0.0022 (3)
C1	0.0168 (4)	0.0177 (4)	0.0121 (4)	-0.0051 (4)	-0.0019 (3)	-0.0030 (3)
C13	0.0224 (5)	0.0201 (5)	0.0170 (5)	-0.0095 (4)	-0.0031 (4)	-0.0049 (4)
C6	0.0177 (4)	0.0213 (5)	0.0167 (5)	-0.0021 (4)	-0.0030 (4)	-0.0063 (4)
C9	0.0206 (5)	0.0162 (4)	0.0139 (4)	-0.0078 (4)	-0.0032 (4)	-0.0025 (4)
C20	0.0156 (4)	0.0147 (4)	0.0130 (4)	-0.0049 (3)	-0.0016 (3)	-0.0038 (3)
N2	0.0217 (4)	0.0161 (4)	0.0138 (4)	-0.0081 (3)	-0.0032 (3)	-0.0017 (3)
C18	0.0147 (4)	0.0178 (4)	0.0149 (5)	-0.0045 (3)	-0.0005 (3)	-0.0037 (4)
C21	0.0188 (5)	0.0272 (6)	0.0214 (6)	0.0021 (5)	-0.0020 (4)	-0.0062 (5)
C3	0.0260 (6)	0.0250 (6)	0.0200 (6)	-0.0078 (5)	0.0040 (5)	-0.0112 (5)
C19	0.0142 (4)	0.0155 (4)	0.0120 (4)	-0.0049 (3)	-0.0013 (3)	-0.0029 (3)
C14	0.0212 (5)	0.0304 (7)	0.0168 (5)	-0.0104 (5)	-0.0026 (4)	-0.0086 (5)
C22	0.0234 (5)	0.0268 (6)	0.0172 (5)	-0.0068 (5)	0.0033 (4)	-0.0101 (5)
C10	0.0361 (8)	0.0203 (5)	0.0212 (6)	-0.0119 (5)	-0.0044 (5)	-0.0066 (5)
C2	0.0185 (5)	0.0209 (5)	0.0198 (5)	-0.0038 (4)	-0.0003 (4)	-0.0067 (4)

Annexes

C11	0.0381 (8)	0.0245 (6)	0.0181 (6)	-0.0183 (6)	-0.0057 (5)	0.0021 (5)
C12	0.0172 (4)	0.0179 (4)	0.0120 (4)	-0.0065 (4)	-0.0020 (3)	-0.0037 (3)
C7	0.0172 (4)	0.0158 (4)	0.0143 (4)	-0.0060 (4)	-0.0021 (3)	-0.0036 (3)
C16	0.0225 (6)	0.0239 (6)	0.0201 (6)	-0.0059 (5)	-0.0046 (5)	0.0020 (5)
C17	0.0221 (5)	0.0177 (5)	0.0186 (5)	-0.0069 (4)	-0.0031 (4)	-0.0024 (4)
C5	0.0230 (5)	0.0247 (6)	0.0177 (5)	-0.0058 (5)	-0.0069 (4)	-0.0039 (5)
C4	0.0296 (6)	0.0284 (6)	0.0152 (5)	-0.0142 (5)	-0.0020 (5)	-0.0065 (5)

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (Å, °)

Sn—C14	2.4186 (7)	C13—C14	1.385 (2)
Sn—C16	2.4191 (10)	C13—C12	1.3924 (19)
Sn—C12	2.4197 (9)	C13—H13	0.9300
Sn—C15	2.4243 (9)	C6—C5	1.382 (2)
Sn—C11	2.4540 (7)	C6—H6	0.9300
Sn—C13	2.4609 (9)	C20—C19	1.3925 (17)
O1—C9	1.3143 (18)	N2—C7	1.3382 (18)
O1—H1	0.8200	N2—C11	1.4612 (19)
O2—C20	1.3082 (16)	C18—C19	1.3837 (18)
O2—H2A	0.8200	C18—C21	1.484 (2)
O1W—H11	0.7750	C21—H21A	0.9600
O1W—H21	0.7473	C21—H21B	0.9600
C15—C14	1.393 (2)	C21—H21C	0.9600
C15—C16	1.390 (3)	C3—C4	1.390 (2)
C15—H15	0.9300	C3—C2	1.394 (2)
N4—C20	1.3527 (17)	C3—H3	0.9300
N4—N5	1.3716 (17)	C14—H14	0.9300
N4—C12	1.4339 (16)	C22—H22A	0.9600
N5—C18	1.3349 (18)	C22—H22B	0.9600
N5—C22	1.4600 (19)	C22—H22C	0.9600

Annexes

N1—C9	1.3494 (18)	C10—C7	1.484 (2)
N1—N2	1.3772 (17)	C10—H10A	0.9600
N1—C1	1.4355 (17)	C10—H10B	0.9600
N6—C19	1.4398 (17)	C10—H10C	0.9600
N6—H6A	0.8900	C2—H2	0.9300
N6—H6B	0.8900	C11—H11A	0.9600
N6—H6C	0.8900	C11—H11B	0.9600
N3—C8	1.4426 (17)	C11—H11C	0.9600
N3—H3A	0.8900	C12—C17	1.388 (2)
N3—H3B	0.8900	C16—C17	1.399 (2)
N3—H3C	0.8900	C16—H16	0.9300
C8—C7	1.3893 (19)	C17—H17	0.9300
C8—C9	1.3892 (19)	C5—C4	1.393 (2)
C1—C2	1.388 (2)	C5—H5	0.9300
C1—C6	1.3893 (19)	C4—H4	0.9300
Cl4—Sn—Cl6	91.40 (4)	C7—N2—N1	109.28 (11)
Cl4—Sn—Cl2	89.63 (3)	C7—N2—C11	129.05 (12)
Cl6—Sn—Cl2	91.39 (2)	N1—N2—C11	121.19 (12)
Cl4—Sn—Cl5	89.85 (3)	N5—C18—C19	107.48 (11)
Cl6—Sn—Cl5	91.29 (2)	N5—C18—C21	122.57 (13)
Cl2—Sn—Cl5	177.281 (13)	C19—C18—C21	129.92 (13)
Cl4—Sn—Cl1	178.138 (13)	C18—C21—H21A	109.5
Cl6—Sn—Cl1	90.39 (4)	C18—C21—H21B	109.5
Cl2—Sn—Cl1	89.82 (3)	H21A—C21—H21B	109.5
Cl5—Sn—Cl1	90.62 (3)	C18—C21—H21C	109.5
Cl4—Sn—Cl3	91.95 (4)	H21A—C21—H21C	109.5
Cl6—Sn—Cl3	176.645 (12)	H21B—C21—H21C	109.5
Cl2—Sn—Cl3	88.82 (2)	C4—C3—C2	120.68 (14)
Cl5—Sn—Cl3	88.53 (2)	C4—C3—H3	119.7
Cl1—Sn—Cl3	86.26 (3)	C2—C3—H3	119.7
C9—O1—H1	109.5	C18—C19—C20	107.78 (11)
C20—O2—H2A	109.5	C18—C19—N6	126.00 (11)
H11—O1W—H21	112.3	C20—C19—N6	125.51 (11)
C14—C15—C16	120.36 (13)	C13—C14—C15	120.60 (14)
C14—C15—H15	119.8	C13—C14—H14	119.7

Annexes

C16—C15—H15	119.8	C15—C14—H14	119.7
C20—N4—N5	108.46 (10)	N5—C22—H22A	109.5
C20—N4—C12	127.83 (11)	N5—C22—H22B	109.5
N5—N4—C12	121.87 (11)	H22A—C22—H22B	109.5
C18—N5—N4	109.35 (11)	N5—C22—H22C	109.5
C18—N5—C22	128.19 (12)	H22A—C22—H22C	109.5
N4—N5—C22	122.45 (12)	H22B—C22—H22C	109.5
C9—N1—N2	108.36 (11)	C7—C10—H10A	109.5
C9—N1—C1	126.87 (12)	C7—C10—H10B	109.5
N2—N1—C1	123.46 (11)	H10A—C10—H10B	109.5
C19—N6—H6A	109.5	C7—C10—H10C	109.5
C19—N6—H6B	109.5	H10A—C10—H10C	109.5
H6A—N6—H6B	109.5	H10B—C10—H10C	109.5
C19—N6—H6C	109.5	C1—C2—C3	118.12 (13)
H6A—N6—H6C	109.5	C1—C2—H2	120.9
H6B—N6—H6C	109.5	C3—C2—H2	120.9
C8—N3—H3A	109.5	N2—C11—H11A	109.5
C8—N3—H3B	109.5	N2—C11—H11B	109.5
H3A—N3—H3B	109.5	H11A—C11—H11B	109.5
C8—N3—H3C	109.5	N2—C11—H11C	109.5
H3A—N3—H3C	109.5	H11A—C11—H11C	109.5
H3B—N3—H3C	109.5	H11B—C11—H11C	109.5
C7—C8—C9	107.75 (12)	C17—C12—C13	122.38 (12)
C7—C8—N3	126.85 (12)	C17—C12—N4	119.56 (12)
C9—C8—N3	125.39 (12)	C13—C12—N4	118.06 (12)
C2—C1—C6	122.14 (13)	N2—C7—C8	107.28 (11)
C2—C1—N1	119.20 (12)	N2—C7—C10	122.70 (13)
C6—C1—N1	118.62 (12)	C8—C7—C10	130.02 (13)
C14—C13—C12	118.28 (14)	C15—C16—C17	119.94 (14)
C14—C13—H13	120.9	C15—C16—H16	120.0
C12—C13—H13	120.9	C17—C16—H16	120.0
C5—C6—C1	118.76 (13)	C12—C17—C16	118.43 (13)
C5—C6—H6	120.6	C12—C17—H17	120.8
C1—C6—H6	120.6	C16—C17—H17	120.8
O1—C9—N1	118.56 (12)	C6—C5—C4	120.48 (14)
O1—C9—C8	134.11 (13)	C6—C5—H5	119.8

Annexes

N1—C9—C8	107.31 (12)	C4—C5—H5	119.8
O2—C20—N4	120.29 (11)	C3—C4—C5	119.76 (14)
O2—C20—C19	132.73 (12)	C3—C4—H4	120.1
N4—C20—C19	106.89 (11)	C5—C4—H4	120.1

Annexe III : les résultats des expériences de diffraction des rayons x de Bis 2-Aminuim-4-methoxy-6-methylpyrimidinium hexachloro stannate(IV) de formule $2(C_5H_8N_3O)SnCl_6$

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (\AA^2)

	x	y	z	Uiso*/Ueq
C4	0.78987 (17)	0.73326 (16)	0.51746 (14)	0.01370 (18)
C5	0.45251 (18)	0.80785 (17)	0.43859 (14)	0.01438 (18)
C6	0.54409 (19)	0.90153 (17)	0.31641 (15)	0.01556 (19)
H6	0.463069	0.957104	0.247567	0.019*
C8	0.74883 (18)	0.90956 (16)	0.30063 (14)	0.01383 (18)
C9	0.8610 (2)	1.00467 (19)	0.17926 (17)	0.0200 (2)
H9A	1.004349	0.991375	0.191715	0.030*
H9B	0.828816	0.965662	0.085192	0.030*
H9C	0.822091	1.118343	0.182529	0.030*
N1	0.90957 (18)	0.65140 (18)	0.60966 (14)	0.0197 (2)
H1B	1.039269	0.656444	0.596123	0.024*
H1A	0.858026	0.592913	0.683400	0.024*
N2	0.86838 (16)	0.82497 (15)	0.40198 (13)	0.01452 (17)
H2A	0.998199	0.831272	0.390683	0.017*
N3	0.58654 (16)	0.72800 (15)	0.53541 (13)	0.01495 (17)
H3A	0.535977	0.672062	0.611117	0.018*
O1	0.26866 (15)	0.79457 (16)	0.46737 (13)	0.0207 (2)
Cl1	0.21624 (5)	0.63609 (5)	0.12464 (4)	0.01982 (6)
Cl2	0.68279 (5)	0.49044 (4)	0.23135 (4)	0.01704 (6)
Cl3	0.64414 (5)	0.76053 (4)	-0.07679 (4)	0.01877 (6)
Sn	0.500000	0.500000	0.000000	0.01236 (3)

Tableau 2: Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

Annexes

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C4	0.0103 (4)	0.0181 (5)	0.0124 (4)	0.0004 (3)	-0.0002 (3)	0.0015 (4)
C5	0.0103 (4)	0.0198 (5)	0.0128 (4)	-0.0003 (3)	-0.0009 (3)	0.0010 (4)
C6	0.0127 (4)	0.0194 (5)	0.0141 (4)	0.0005 (3)	-0.0014 (3)	0.0030 (4)
C8	0.0129 (4)	0.0149 (4)	0.0132 (4)	-0.0003 (3)	-0.0001 (3)	0.0028 (3)
C9	0.0184 (5)	0.0218 (6)	0.0189 (5)	-0.0030 (4)	0.0016 (4)	0.0064 (4)
N1	0.0124 (4)	0.0291 (6)	0.0165 (5)	0.0026 (4)	-0.0009 (3)	0.0085 (4)
N2	0.0099 (3)	0.0193 (4)	0.0139 (4)	-0.0008 (3)	-0.0004 (3)	0.0036 (3)
N3	0.0098 (3)	0.0212 (5)	0.0131 (4)	-0.0001 (3)	0.0001 (3)	0.0044 (3)
O1	0.0090 (3)	0.0347 (6)	0.0179 (4)	-0.0007 (3)	-0.0001 (3)	0.0038 (4)
Cl1	0.01730 (12)	0.02098 (14)	0.02010 (14)	0.00439 (10)	0.00363 (10)	0.00170 (11)
Cl2	0.01676 (11)	0.02037 (13)	0.01384 (11)	-0.00199 (9)	-0.00421 (9)	0.00397 (10)
Cl3	0.02190 (13)	0.01588 (12)	0.01814 (13)	-0.00406 (10)	-0.00096 (10)	0.00440 (10)
Sn	0.01255 (5)	0.01357 (5)	0.01042 (5)	0.00018 (3)	-0.00031 (3)	0.00337 (3)

Tableau 3 :Détails des paramètres de géométrie (Å, °)

C4—N1	1.3171 (17)	C9—H9A	0.9600
C4—N2	1.3419 (17)	C9—H9B	0.9600
C4—N3	1.3445 (16)	C9—H9C	0.9600
C5—O1	1.2342 (15)	N1—H1B	0.8600
C5—N3	1.3961 (17)	N1—H1A	0.8600
C5—C6	1.4271 (18)	N2—H2A	0.8600
C6—C8	1.3540 (17)	N3—H3A	0.8600
C6—H6	0.9300	Cl1—Sn	2.4129 (3)
C8—N2	1.3801 (16)	Cl2—Sn	2.4593 (3)
C8—C9	1.4875 (18)	Cl3—Sn	2.4140 (3)
N1—C4—N2	120.59 (11)	C4—N2—C8	122.54 (10)
N1—C4—N3	121.51 (12)	C4—N2—H2A	118.7
N2—C4—N3	117.90 (11)	C8—N2—H2A	118.7

Annexes

O1—C5—N3	117.98 (12)	C4—N3—C5	123.98 (11)
O1—C5—C6	126.22 (12)	C4—N3—H3A	118.0
N3—C5—C6	115.78 (11)	C5—N3—H3A	118.0
C8—C6—C5	120.06 (12)	Cl1—Sn—Cl1i	180.0
C8—C6—H6	120.0	Cl1—Sn—Cl3i	89.414 (13)
C5—C6—H6	120.0	Cl1i—Sn—Cl3i	90.586 (13)
C6—C8—N2	119.72 (11)	Cl1—Sn—Cl3	90.586 (13)
C6—C8—C9	124.85 (12)	Cl1i—Sn—Cl3	89.414 (13)
N2—C8—C9	115.44 (11)	Cl3i—Sn—Cl3	180.0
C8—C9—H9A	109.5	Cl1—Sn—Cl2i	90.544 (13)
C8—C9—H9B	109.5	Cl1i—Sn—Cl2i	89.456 (13)
H9A—C9—H9B	109.5	Cl3i—Sn—Cl2i	90.765 (12)
C8—C9—H9C	109.5	Cl3—Sn—Cl2i	89.234 (12)
H9A—C9—H9C	109.5	Cl1—Sn—Cl2	89.456 (13)
H9B—C9—H9C	109.5	Cl1i—Sn—Cl2	90.544 (13)
C4—N1—H1B	120.0	Cl3i—Sn—Cl2	89.235 (11)
C4—N1—H1A	120.0	Cl3—Sn—Cl2	90.765 (12)
H1B—N1—H1A	120.0	Cl2i—Sn—Cl2	180.0

Le code de symétrie (i) $-x+1, -y+1, -z$.

Annexe IV : les résultats des expériences de diffraction du rayon x de Bis hydroxybenzopyridinium hexachlorostannate IV dihydraté de formule générale $[2(C_9H_8NO)Cl_6Sn.2(H_2O)]$

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (Å^2)

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Sn	1.000000	1.000000	0.500000	0.01525 (2)
Cl1	0.97957 (4)	1.00196 (3)	0.75760 (2)	0.02226 (5)

Annexes

Cl3	0.86248 (4)	0.79581 (3)	0.53101 (3)	0.02428 (5)
Cl2	1.33096 (4)	0.82420 (3)	0.48821 (3)	0.02364 (5)
O1W	1.45309 (12)	0.95245 (9)	0.75648 (8)	0.02343 (14)
H11	1.361191	0.948816	0.731312	0.035*
H12	1.520490	0.959416	0.690712	0.035*
O1	0.59457 (15)	0.85468 (8)	1.04429 (9)	0.03067 (19)
N1	0.63878 (13)	0.65546 (9)	0.85881 (9)	0.01880 (14)
H1A	0.589675	0.749540	0.839817	0.023*
C4	0.83704 (17)	0.40473 (12)	1.15905 (12)	0.02489 (19)
H4	0.890552	0.303865	1.183600	0.030*
C9	0.79504 (17)	0.35607 (12)	0.91623 (13)	0.0249 (2)
H9	0.848636	0.253997	0.934398	0.030*
C2	0.73407 (16)	0.66154 (12)	1.22093 (11)	0.02229 (18)
H2	0.721148	0.729112	1.287808	0.027*
C1	0.67526 (15)	0.71205 (11)	1.08979 (11)	0.01949 (16)
C8	0.73299 (17)	0.41024 (12)	0.78681 (13)	0.0258 (2)
H8	0.743662	0.345519	0.717753	0.031*
C3	0.81390 (17)	0.50795 (13)	1.25490 (12)	0.02490 (19)
H3	0.851881	0.475760	1.344647	0.030*
C6	0.69806 (14)	0.60705 (10)	0.98928 (10)	0.01715 (15)
C7	0.65371 (16)	0.56336 (12)	0.75978 (11)	0.02282 (18)
H7	0.611169	0.601183	0.672292	0.027*
C5	0.77884 (15)	0.45280 (11)	1.02230 (11)	0.02001 (17)
H1	0.572200	0.919000	1.107101	0.050*

Tableau 2: Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Sn	0.01546 (4)	0.01523 (4)	0.01535 (4)	-0.00382 (3)	-0.00408 (3)	-0.00203 (3)
Cl1	0.02896 (12)	0.02020 (10)	0.01538 (9)	-0.00345 (8)	-0.00407 (8)	-0.00291 (7)
Cl3	0.02922 (12)	0.02238 (11)	0.02599 (11)	-0.01404 (9)	-0.00496 (10)	-0.00137 (9)
Cl2	0.01783 (10)	0.02449 (11)	0.02521 (11)	0.00151 (8)	-0.00623 (9)	-0.00689 (9)
O1W	0.0271 (4)	0.0257 (4)	0.0186 (3)	-0.0070 (3)	-0.0071 (3)	-0.0036 (3)
O1	0.0511 (5)	0.0139 (3)	0.0240 (4)	0.0007 (3)	-0.0165 (4)	-0.0045 (3)
N1	0.0214 (4)	0.0169 (3)	0.0181 (3)	-0.0052 (3)	-0.0031 (3)	-0.0030 (3)

Annexes

C4	0.0250 (5)	0.0187 (4)	0.0276 (5)	-0.0041 (3)	-0.0038 (4)	0.0042 (4)
C9	0.0248 (5)	0.0162 (4)	0.0328 (5)	-0.0061 (3)	0.0010 (4)	-0.0061 (4)
C2	0.0230 (4)	0.0240 (4)	0.0188 (4)	-0.0043 (3)	-0.0054 (4)	-0.0023 (3)
C1	0.0225 (4)	0.0158 (4)	0.0190 (4)	-0.0024 (3)	-0.0050 (3)	-0.0032 (3)
C8	0.0267 (5)	0.0236 (5)	0.0289 (5)	-0.0104 (4)	0.0034 (4)	-0.0125 (4)
C3	0.0236 (5)	0.0256 (5)	0.0228 (4)	-0.0046 (4)	-0.0061 (4)	0.0043 (4)
C6	0.0167 (4)	0.0159 (4)	0.0179 (4)	-0.0036 (3)	-0.0023 (3)	-0.0019 (3)
C7	0.0238 (4)	0.0263 (5)	0.0205 (4)	-0.0099 (4)	-0.0007 (4)	-0.0076 (4)
C5	0.0182 (4)	0.0151 (4)	0.0249 (4)	-0.0039 (3)	-0.0006 (3)	-0.0013 (3)

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (Å, °)

Sn—Cl3	2.4219 (11)	C4—C5	1.4167 (17)
Sn—Cl3i	2.4220 (11)	C4—H4	0.9300
Sn—Cl2i	2.4292 (13)	C9—C8	1.3705 (19)
Sn—Cl2	2.492 (13)	C9—C5	1.4107 (16)
Sn—Cl1	2.4342 (13)	C9—H9	0.9300
Sn—Cl1i	2.4342 (13)	C2—C1	1.3718 (16)
O1W—H11	0.7558	C2—C3	1.4086 (17)
O1W—H12	0.7349	C2—H2	0.9300
O1—C1	1.3451 (14)	C1—C6	1.4164 (14)
O1—H1	0.8646 (8)	C8—C7	1.3939 (17)
N1—C7	1.3295 (14)	C8—H8	0.9300
N1—C6	1.3644 (14)	C3—H3	0.9300
N1—H1A	0.8600	C6—C5	1.4133 (15)
C4—C3	1.3706 (17)	C7—H7	0.9300
Cl3—Sn—Cl3i	180.0	C8—C9—H9	119.5
Cl3—Sn—Cl2i	89.88 (5)	C5—C9—H9	119.5
Cl3i—Sn—Cl2i	90.12 (5)	C1—C2—C3	120.39 (10)
Cl3—Sn—Cl2	90.12 (5)	C1—C2—H2	119.8
Cl3i—Sn—Cl2	89.88 (5)	C3—C2—H2	119.8
Cl2i—Sn—Cl2	180.0	O1—C1—C2	126.55 (9)
Cl3—Sn—Cl1	90.618 (11)	O1—C1—C6	114.69 (9)

Annexes

Cl3i—Sn—Cl1	89.383 (11)	C2—C1—C6	118.76 (9)
Cl2i—Sn—Cl1	89.666 (11)	C9—C8—C7	119.29 (9)
Cl2—Sn—Cl1	90.334 (11)	C9—C8—H8	120.4
Cl3—Sn—Cl1i	89.383 (11)	C7—C8—H8	120.4
Cl3i—Sn—Cl1i	90.617 (11)	C4—C3—C2	121.68 (11)
Cl2i—Sn—Cl1i	90.333 (11)	C4—C3—H3	119.2
Cl2—Sn—Cl1i	89.667 (11)	C2—C3—H3	119.2
Cl1—Sn—Cl1i	180.0	N1—C6—C5	119.34 (9)
H11—O1W—H12	104.9	N1—C6—C1	119.45 (9)
C1—O1—H1	115.27 (9)	C5—C6—C1	121.20 (10)
C7—N1—C6	122.78 (9)	N1—C7—C8	120.15 (11)
C7—N1—H1A	118.6	N1—C7—H7	119.9
C6—N1—H1A	118.6	C8—C7—H7	119.9
C3—C4—C5	119.52 (10)	C9—C5—C6	117.43 (10)
C3—C4—H4	120.2	C9—C5—C4	124.11 (10)
C5—C4—H4	120.2	C6—C5—C4	118.46 (9)
C8—C9—C5	121.01 (10)		
C3—C2—C1—O1	179.01 (11)	C6—N1—C7—C8	-0.14 (16)
C3—C2—C1—C6	-0.56 (16)	C9—C8—C7—N1	0.02 (16)
C5—C9—C8—C7	0.34 (17)	C8—C9—C5—C6	-0.55 (16)
C5—C4—C3—C2	-0.25 (17)	C8—C9—C5—C4	179.01 (11)
C1—C2—C3—C4	0.56 (17)	N1—C6—C5—C9	0.42 (14)
C7—N1—C6—C5	-0.08 (15)	C1—C6—C5—C9	179.60 (10)
C7—N1—C6—C1	-179.28 (10)	N1—C6—C5—C4	-179.16 (9)
O1—C1—C6—N1	-0.16 (14)	C1—C6—C5—C4	0.02 (15)
C2—C1—C6—N1	179.47 (10)	C3—C4—C5—C9	-179.59 (11)
O1—C1—C6—C5	-179.34 (10)	C3—C4—C5—C6	-0.04 (16)
C2—C1—C6—C5	0.28 (15)		

Le code de symétrie : (i) $-x+2, -y+2, -z+1$.

Annexes

AnnexeV : les résultats des expériences de diffraction des rayons x de compose

o-aminum benzoylhydrazidum di chloride de formule générale $[C_7H_{11}N_3O_2(Cl)]$

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (\AA^2)

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Cl1	0.75668 (6)	0.20292 (3)	0.52480 (3)	0.03234 (8)
Cl2	0.38523 (6)	0.20404 (3)	0.81479 (3)	0.03281 (8)
O1	0.30767 (19)	0.33422 (10)	0.36522 (8)	0.03290 (19)
N1	0.6775 (2)	0.57242 (12)	0.33556 (10)	0.02965 (19)
N3	0.1429 (2)	0.03430 (12)	0.34415 (10)	0.02853 (19)
N2	0.3270 (2)	0.08129 (11)	0.26771 (9)	0.02687 (18)
C2	0.7629 (2)	0.44625 (12)	0.24226 (9)	0.02409 (19)
C6	0.7271 (3)	0.17410 (14)	0.12577 (10)	0.0305 (2)
C5	0.9346 (3)	0.21890 (15)	0.05996 (11)	0.0346 (3)
C4	1.0605 (3)	0.37819 (16)	0.08651 (11)	0.0341 (2)
C1	0.6370 (2)	0.28670 (12)	0.21918 (9)	0.02320 (18)
C7	0.4152 (2)	0.23980 (12)	0.29153 (9)	0.02354 (18)
C3	0.9733 (3)	0.49191 (14)	0.17735 (11)	0.0305 (2)
H3A	0.225 (4)	-0.006 (2)	0.3852 (15)	0.036 (4)*
H3B	0.086 (4)	0.114 (2)	0.3879 (15)	0.044 (4)*
H6	0.639 (4)	0.065 (2)	0.1073 (15)	0.046 (5)*
H3C	-0.009 (4)	-0.032 (2)	0.3003 (15)	0.037 (4)*
H1A	0.624 (4)	0.639 (2)	0.3034 (16)	0.047 (5)*
H4	1.202 (4)	0.410 (2)	0.0407 (15)	0.043 (4)*
H5	0.992 (4)	0.143 (2)	-0.0067 (15)	0.043 (4)*
H3	1.062 (4)	0.602 (2)	0.1919 (15)	0.044 (4)*
H1B	0.826 (4)	0.630 (2)	0.3826 (16)	0.041 (4)*
H1C	0.542 (4)	0.528 (2)	0.3709 (16)	0.052 (5)*
H2	0.425 (3)	0.015 (2)	0.2367 (14)	0.037 (4)*

Annexes

Tableau 2 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cl1	0.03021 (14)	0.03197 (14)	0.03367 (14)	0.00657 (11)	0.00529 (10)	0.00961 (10)
Cl2	0.03550 (15)	0.02346 (12)	0.04077 (16)	0.00855 (10)	0.00972 (11)	0.01089 (10)
O1	0.0366 (4)	0.0226 (4)	0.0414 (5)	0.0092 (3)	0.0167 (4)	0.0106 (3)
N1	0.0297 (5)	0.0194 (4)	0.0376 (5)	0.0042 (4)	0.0069 (4)	0.0070 (4)
N3	0.0308 (5)	0.0230 (4)	0.0335 (5)	0.0044 (4)	0.0090 (4)	0.0121 (4)
N2	0.0287 (4)	0.0199 (4)	0.0331 (5)	0.0053 (3)	0.0099 (3)	0.0098 (3)
C2	0.0233 (4)	0.0213 (4)	0.0288 (5)	0.0057 (4)	0.0044 (3)	0.0093 (4)
C6	0.0369 (6)	0.0234 (5)	0.0307 (5)	0.0069 (4)	0.0089 (4)	0.0078 (4)
C5	0.0420 (7)	0.0327 (6)	0.0327 (6)	0.0134 (5)	0.0144 (5)	0.0115 (4)
C4	0.0326 (6)	0.0379 (6)	0.0396 (6)	0.0109 (5)	0.0144 (5)	0.0205 (5)
C1	0.0232 (4)	0.0206 (4)	0.0267 (4)	0.0051 (3)	0.0038 (3)	0.0090 (3)
C7	0.0230 (4)	0.0199 (4)	0.0279 (5)	0.0047 (3)	0.0027 (3)	0.0085 (4)
C3	0.0283 (5)	0.0268 (5)	0.0394 (6)	0.0048 (4)	0.0077 (4)	0.0158 (4)

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (\AA , $^\circ$)

O1—C7	1.2275 (13)	C2—C3	1.3866 (18)
N1—C2	1.4597 (14)	C2—C1	1.3981 (16)
N1—H1A	0.89 (2)	C6—C5	1.3817 (19)
N1—H1B	0.86 (2)	C6—C1	1.4014 (15)
N1—H1C	0.90 (2)	C6—H6	0.951 (19)
N3—N2	1.4114 (15)	C5—C4	1.390 (2)
N3—H3A	0.836 (18)	C5—H5	0.962 (17)
N3—H3B	0.847 (19)	C4—C3	1.3828 (17)
N3—H3C	0.879 (18)	C4—H4	0.953 (18)
N2—C7	1.3585 (15)	C1—C7	1.4909 (17)
N2—H2	0.843 (16)	C3—H3	0.969 (19)
C2—N1—H1A	108.3 (12)	C5—C6—C1	121.32 (11)

Annexes

C2—N1—H1B	108.6 (12)	C5—C6—H6	120.4 (11)
H1A—N1—H1B	102.9 (17)	C1—C6—H6	118.3 (11)
C2—N1—H1C	108.3 (12)	C6—C5—C4	120.09 (11)
H1A—N1—H1C	114.5 (17)	C6—C5—H5	122.0 (11)
H1B—N1—H1C	113.9 (17)	C4—C5—H5	117.9 (11)
N2—N3—H3A	110.5 (12)	C3—C4—C5	119.79 (12)
N2—N3—H3B	109.5 (12)	C3—C4—H4	119.6 (11)
H3A—N3—H3B	110.6 (16)	C5—C4—H4	120.6 (11)
N2—N3—H3C	107.8 (11)	C2—C1—C6	117.36 (10)
H3A—N3—H3C	112.2 (16)	C2—C1—C7	120.81 (9)
H3B—N3—H3C	106.2 (16)	C6—C1—C7	121.83 (10)
C7—N2—N3	116.49 (9)	O1—C7—N2	120.62 (10)
C7—N2—H2	123.7 (11)	O1—C7—C1	123.95 (10)
N3—N2—H2	113.0 (11)	N2—C7—C1	115.38 (9)
C3—C2—C1	121.61 (10)	C4—C3—C2	119.82 (11)
C3—C2—N1	116.99 (10)	C4—C3—H3	117.6 (10)
C1—C2—N1	121.40 (10)	C2—C3—H3	122.6 (10)

Annexe VI : les résultats des expériences de diffraction des rayons x de Bis pyridinium cis dichloro bis oxalato stannate(IV) de formule générale $(C_2O_4)_2Cl_2Sn \cdot 2(C_5H_6N)$

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (Å^2)

	x	y	z	Uiso*/Ueq
C1	-0.0605 (12)	0.0957 (6)	1.1029 (10)	0.0386 (15)
C2	-0.0412 (11)	0.1341 (6)	1.2572 (10)	0.0389 (15)
C3	-0.1338 (14)	0.3919 (6)	1.0957 (10)	0.0406 (16)
C4	0.0520 (15)	0.4154 (5)	1.1978 (10)	0.0421 (18)
C11	0.5408 (18)	0.0894 (8)	0.7901 (11)	0.049 (2)
H11	0.5871	0.0649	0.8783	0.059*
C12	0.6734 (16)	0.1400 (7)	0.7095 (14)	0.055 (2)
H12	0.8090	0.1481	0.7402	0.066*
C13	0.595 (2)	0.1753 (7)	0.5885 (17)	0.063 (3)
H13	0.6771	0.2101	0.5342	0.075*
C14	0.393 (3)	0.1627 (8)	0.5383 (14)	0.066 (3)

Annexes

H14	0.3434	0.1890	0.4526	0.079*
C15	0.2719 (19)	0.1124 (7)	0.6143 (13)	0.056 (2)
H15	0.1381	0.1029	0.5803	0.067*
C22	0.5745 (19)	0.4539 (10)	0.7599 (15)	0.060 (3)
H22	0.5754	0.4684	0.8581	0.072*
C23	0.731 (2)	0.4163 (11)	0.7048 (18)	0.068 (4)
H23	0.8436	0.4042	0.7667	0.082*
C24	0.7376 (19)	0.3920 (9)	0.5506 (16)	0.062 (3)
H24	0.8526	0.3688	0.5112	0.075*
C25	0.556 (3)	0.4069 (9)	0.4685 (18)	0.073 (4)
H25	0.5431	0.3894	0.3716	0.087*
C26	0.3956 (19)	0.4477 (6)	0.5314 (15)	0.058 (3)
H26	0.2754	0.4590	0.4768	0.070*
Cl1	0.4741 (4)	0.1948 (2)	1.1485 (4)	0.0652 (7)
Cl2	0.2414 (6)	0.28985 (18)	0.8366 (3)	0.0621 (7)
O1	0.0184 (10)	0.1394 (4)	1.0032 (7)	0.0412 (12)
O2	0.0346 (11)	0.2095 (5)	1.2673 (7)	0.0440 (13)
O3	-0.1017 (14)	0.0937 (6)	1.3606 (9)	0.057 (2)
O4	-0.1495 (14)	0.0272 (5)	1.0814 (10)	0.0583 (19)
O5	-0.1210 (9)	0.3188 (4)	1.0288 (7)	0.0399 (12)
O6	0.1996 (9)	0.3658 (4)	1.1957 (7)	0.0411 (12)
O7	0.0350 (10)	0.4758 (5)	1.2808 (8)	0.0467 (14)
O8	-0.2859 (13)	0.4389 (5)	1.0852 (10)	0.057 (2)
Sn1	0.15645 (7)	0.25423 (5)	1.07212 (5)	0.03751 (16)
N1	0.3421 (15)	0.0762 (5)	0.7380 (11)	0.0509 (19)
H1	0.2631	0.0442	0.7864	0.061*
N2	0.4159 (14)	0.4703 (6)	0.6702 (11)	0.0514 (18)
H2	0.3167	0.4982	0.7051	0.062*

Tableau 2: Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1	0.036 (3)	0.050 (4)	0.030 (4)	0.007 (3)	0.003 (3)	-0.001 (3)
C2	0.030 (3)	0.055 (4)	0.032 (4)	-0.005 (3)	-0.002 (2)	0.006 (3)
C3	0.040 (4)	0.045 (4)	0.036 (4)	0.007 (3)	-0.007 (3)	-0.001 (3)
C4	0.054 (5)	0.032 (3)	0.038 (4)	-0.004 (3)	-0.015 (3)	-0.003 (3)

Annexes

C11	0.066 (6)	0.056 (5)	0.024 (5)	0.006 (4)	-0.001 (4)	0.005 (3)
C12	0.045 (5)	0.057 (5)	0.064 (7)	0.003 (4)	0.010 (4)	-0.009 (5)
C13	0.075 (7)	0.049 (5)	0.066 (9)	-0.008 (5)	0.023 (6)	-0.002 (5)
C14	0.101 (10)	0.056 (5)	0.037 (6)	0.009 (5)	-0.024 (6)	0.001 (4)
C15	0.067 (6)	0.048 (4)	0.051 (6)	0.001 (4)	-0.015 (5)	-0.004 (4)
C22	0.056 (6)	0.078 (7)	0.047 (7)	0.003 (5)	0.004 (4)	0.007 (5)
C23	0.066 (8)	0.076 (8)	0.060 (9)	0.007 (6)	-0.009 (6)	0.016 (6)
C24	0.054 (6)	0.067 (6)	0.067 (8)	-0.009 (5)	0.018 (5)	0.002 (6)
C25	0.106 (12)	0.057 (6)	0.053 (8)	-0.014 (7)	-0.015 (7)	0.002 (5)
C26	0.058 (6)	0.046 (4)	0.068 (8)	-0.009 (4)	-0.023 (5)	0.015 (4)
Cl1	0.0527 (13)	0.0719 (15)	0.071 (2)	0.0187 (11)	0.0011 (12)	0.0091 (14)
Cl2	0.093 (2)	0.0503 (11)	0.0448 (15)	0.0100 (12)	0.0182 (13)	0.0072 (10)
O1	0.050 (3)	0.040 (3)	0.034 (3)	-0.002 (2)	0.003 (2)	-0.004 (2)
O2	0.055 (3)	0.051 (3)	0.026 (3)	-0.006 (2)	0.004 (2)	-0.004 (2)
O3	0.065 (5)	0.074 (5)	0.032 (4)	-0.019 (4)	-0.002 (3)	0.008 (3)
O4	0.068 (5)	0.045 (3)	0.060 (5)	-0.013 (3)	-0.011 (4)	-0.004 (3)
O5	0.041 (3)	0.044 (3)	0.035 (3)	0.001 (2)	-0.005 (2)	-0.007 (2)
O6	0.038 (3)	0.052 (3)	0.034 (3)	0.005 (2)	0.007 (2)	-0.006 (2)
O7	0.043 (3)	0.053 (3)	0.044 (4)	0.000 (2)	0.004 (3)	-0.011 (3)
O8	0.052 (4)	0.061 (4)	0.056 (5)	0.020 (3)	-0.016 (3)	-0.019 (3)
Sn1	0.0448 (3)	0.0349 (2)	0.0323 (3)	0.0046 (2)	-0.00293 (16)	-0.0009 (2)
N1	0.058 (5)	0.044 (3)	0.051 (5)	-0.004 (3)	0.012 (4)	0.003 (3)
N2	0.048 (4)	0.059 (5)	0.048 (5)	0.004 (3)	0.016 (3)	-0.001 (4)

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (Å, °)

C1—O4	1.222 (12)	C15—H15	0.9300
C1—O1	1.272 (12)	C22—C23	1.31 (2)
C1—C2	1.536 (13)	C22—N2	1.319 (16)
C2—O3	1.223 (12)	C22—H22	0.9300
C2—O2	1.270 (11)	C23—C24	1.47 (2)

Annexes

C3—O8	1.238 (11)	C23—H23	0.9300
C3—O5	1.292 (11)	C24—C25	1.40 (2)
C3—C4	1.544 (12)	C24—H24	0.9300
C4—O7	1.215 (11)	C25—C26	1.39 (2)
C4—O6	1.239 (11)	C25—H25	0.9300
C11—N1	1.383 (15)	C26—N2	1.323 (17)
C11—C12	1.414 (17)	C26—H26	0.9300
C11—H11	0.9300	C11—Sn1	2.356 (3)
C12—C13	1.319 (19)	C12—Sn1	2.332 (3)
C12—H12	0.9300	O1—Sn1	2.078 (6)
C13—C14	1.39 (2)	O2—Sn1	2.123 (6)
C13—H13	0.9300	O5—Sn1	2.101 (6)
C14—C15	1.34 (2)	O6—Sn1	2.077 (6)
C14—H14	0.9300	N1—H1	0.8600
C15—N1	1.328 (15)	N2—H2	0.8600
O4—C1—O1	123.8 (9)	C25—C24—H24	123.0
O4—C1—C2	119.9 (9)	C23—C24—H24	123.0
O1—C1—C2	116.3 (8)	C26—C25—C24	120.0 (14)
O3—C2—O2	123.8 (9)	C26—C25—H25	120.0
O3—C2—C1	120.4 (8)	C24—C25—H25	120.0
O2—C2—C1	115.8 (8)	N2—C26—C25	119.0 (11)
O8—C3—O5	123.5 (9)	N2—C26—H26	120.5
O8—C3—C4	121.3 (8)	C25—C26—H26	120.5
O5—C3—C4	115.1 (7)	C1—O1—Sn1	115.1 (6)
O7—C4—O6	125.8 (8)	C2—O2—Sn1	113.8 (6)
O7—C4—C3	117.7 (8)	C3—O5—Sn1	113.9 (5)
O6—C4—C3	116.2 (7)	C4—O6—Sn1	116.0 (5)
N1—C11—C12	120.0 (9)	O6—Sn1—O1	157.1 (3)
N1—C11—H11	120.0	O6—Sn1—O5	78.4 (2)
C12—C11—H11	120.0	O1—Sn1—O5	89.3 (2)
C13—C12—C11	116.4 (11)	O6—Sn1—O2	81.7 (3)
C13—C12—H12	121.8	O1—Sn1—O2	78.4 (3)
C11—C12—H12	121.8	O5—Sn1—O2	87.1 (3)
C12—C13—C14	123.0 (12)	O6—Sn1—C12	106.2 (2)
C12—C13—H13	118.5	O1—Sn1—C12	92.5 (2)

Annexes

C14—C13—H13	118.5	O5—Sn1—Cl2	87.9 (2)
C15—C14—C13	119.6 (11)	O2—Sn1—Cl2	169.6 (2)
C15—C14—H14	120.2	O6—Sn1—Cl1	93.98 (19)
C13—C14—H14	120.2	O1—Sn1—Cl1	97.1 (2)
N1—C15—C14	120.1 (11)	O5—Sn1—Cl1	172.1 (2)
N1—C15—H15	119.9	O2—Sn1—Cl1	89.6 (2)
C14—C15—H15	119.9	Cl2—Sn1—Cl1	96.51 (12)
C23—C22—N2	117.2 (14)	C15—N1—C11	120.8 (9)
C23—C22—H22	121.4	C15—N1—H1	119.6
N2—C22—H22	121.4	C11—N1—H1	119.6
C22—C23—C24	123.7 (13)	C22—N2—C26	125.8 (10)
C22—C23—H23	118.2	C22—N2—H2	117.1
C24—C23—H23	118.2	C26—N2—H2	117.1
C25—C24—C23	114.0 (13)		

AnnexeVII : les résultats des expériences de diffraction des rayons x de Tris (pyridinium) fluoro tris (oxalato) stannate(IV) monohydrate de formule générale $[C_6FO_{12}Sn_3(C_5H_6N).H_2O]$

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (\AA^2)

	x	y	z	Uiso*/Ueq
C1	0.2226 (3)	0.6448 (2)	0.15774 (18)	0.0411 (7)
C2	0.1263 (3)	0.7296 (2)	0.14379 (17)	0.0403 (7)
C3	0.4935 (3)	0.8008 (3)	0.0418 (2)	0.0584 (9)
C4	0.5883 (3)	0.7563 (2)	0.1087 (2)	0.0524 (8)
C5	0.5019 (3)	1.0233 (2)	0.20624 (19)	0.0425 (7)
C6	0.3622 (3)	1.0474 (2)	0.17739 (16)	0.0391 (7)
C11	1.0136 (4)	1.0793 (3)	0.1509 (2)	0.0624 (10)
H11	1.0850	1.1093	0.1783	0.075*
C12	0.8999 (4)	1.1269 (3)	0.1401 (2)	0.0648 (10)
H12	0.8930	1.1887	0.1614	0.078*
C13	0.7976 (4)	1.0836 (3)	0.0982 (2)	0.0657 (10)
H13	0.7201	1.1156	0.0901	0.079*

Annexes

C14	0.8092 (4)	0.9920 (3)	0.0678 (3)	0.0700 (11)
H14	0.7400	0.9620	0.0379	0.084*
C15	0.9237 (4)	0.9452 (3)	0.0819 (2)	0.0681 (11)
H15	0.9324	0.8823	0.0632	0.082*
C21	0.6383 (4)	1.3142 (4)	0.2292 (2)	0.0682 (12)
H21	0.6970	1.2674	0.2500	0.082*
C22	0.6727 (4)	1.4078 (5)	0.2278 (2)	0.0786 (14)
H22	0.7551	1.4269	0.2468	0.094*
C23	0.5840 (6)	1.4749 (3)	0.1976 (2)	0.0748 (13)
H23	0.6057	1.5406	0.1954	0.090*
C24	0.4647 (4)	1.4455 (3)	0.1710 (2)	0.0721 (12)
H24	0.4031	1.4908	0.1513	0.086*
C25	0.4360 (4)	1.3504 (3)	0.1734 (2)	0.0661 (11)
H25	0.3543	1.3291	0.1550	0.079*
N1	1.0212 (3)	0.9905 (3)	0.12216 (17)	0.0609 (8)
H1	1.0930	0.9610	0.1301	0.073*
N2	0.5226 (3)	1.2877 (2)	0.20166 (17)	0.0561 (7)
H2	0.5031	1.2268	0.2022	0.067*
N3	-0.0511 (3)	0.4952 (3)	0.09270 (17)	0.0620 (8)
H3	0.0133	0.5272	0.1156	0.074*
O1	0.1777 (2)	0.81540 (15)	0.14785 (15)	0.0467 (5)
O2	0.3370 (2)	0.67171 (14)	0.17036 (15)	0.0471 (5)
O1W	-0.1817 (3)	0.7616 (2)	-0.03900 (17)	0.0850 (9)
H11W	-0.2199	0.8041	-0.0697	0.128*
H21W	-0.2294	0.7471	-0.0060	0.128*
O3	0.1845 (2)	0.55999 (16)	0.15361 (15)	0.0559 (6)
O4	0.0141 (2)	0.71391 (18)	0.12979 (16)	0.0584 (6)
O5	0.29175 (18)	0.97154 (15)	0.16196 (13)	0.0452 (5)
O6	0.5264 (2)	0.93198 (16)	0.21028 (16)	0.0579 (6)
O7	0.3266 (2)	1.13208 (16)	0.17072 (15)	0.0518 (6)
O8	0.5789 (2)	1.08844 (17)	0.22334 (16)	0.0584 (6)
O9	0.3891 (2)	0.83394 (15)	0.06092 (13)	0.0457 (5)
O10	0.55269 (19)	0.75421 (16)	0.17470 (14)	0.0475 (5)
O11	0.5150 (4)	0.8009 (4)	-0.0242 (2)	0.1228 (16)
O12	0.6898 (3)	0.7265 (3)	0.0954 (2)	0.0934 (10)
F1	0.3734 (2)	0.81389 (16)	0.28684 (12)	0.0629 (6)

Annexes

Sn1	0.377528 (16)	0.827982 (14)	0.177045 (11)	0.03488 (10)
C35	-0.1591 (4)	0.5408 (3)	0.0769 (2)	0.0659 (10)
H35	-0.1642	0.6061	0.0910	0.079*
C31	-0.0358 (6)	0.4027 (4)	0.0753 (3)	0.0914 (17)
H31	0.0425	0.3720	0.0865	0.110*
C34	-0.2618 (4)	0.4958 (5)	0.0413 (3)	0.0865 (15)
H34	-0.3374	0.5299	0.0292	0.104*
C32	-0.1458 (11)	0.3518 (4)	0.0382 (3)	0.122 (3)
H32	-0.1420	0.2861	0.0250	0.146*
C33	-0.2562 (7)	0.4026 (6)	0.0230 (3)	0.111 (2)
H33	-0.3290	0.3710	-0.0008	0.133*

Tableau 2: Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1	0.0414 (17)	0.0335 (16)	0.0473 (17)	-0.0005 (14)	0.0039 (13)	-0.0004 (13)
C2	0.0385 (16)	0.0337 (16)	0.0482 (16)	-0.0027 (14)	0.0054 (13)	-0.0028 (13)
C3	0.049 (2)	0.071 (2)	0.057 (2)	0.0031 (19)	0.0131 (17)	-0.0128 (18)
C4	0.0405 (17)	0.0425 (19)	0.075 (2)	0.0036 (15)	0.0102 (16)	-0.0138 (16)
C5	0.0353 (15)	0.0352 (17)	0.0551 (18)	0.0012 (14)	0.0020 (13)	-0.0016 (14)
C6	0.0360 (15)	0.0345 (17)	0.0466 (16)	0.0027 (13)	0.0059 (13)	0.0002 (12)
C11	0.050 (2)	0.076 (3)	0.059 (2)	-0.012 (2)	0.0009 (16)	0.002 (2)
C12	0.075 (3)	0.051 (2)	0.067 (2)	0.007 (2)	0.008 (2)	0.0036 (19)
C13	0.047 (2)	0.073 (3)	0.076 (2)	0.021 (2)	0.0053 (18)	0.017 (2)
C14	0.056 (2)	0.074 (3)	0.073 (2)	-0.005 (2)	-0.0125 (19)	0.003 (2)
C15	0.079 (3)	0.056 (2)	0.066 (2)	0.015 (2)	0.003 (2)	-0.0058 (19)
C21	0.059 (2)	0.082 (3)	0.061 (2)	0.028 (2)	0.0012 (19)	0.005 (2)
C22	0.047 (2)	0.120 (4)	0.068 (3)	-0.033 (3)	0.0079 (19)	-0.021 (3)
C23	0.124 (4)	0.041 (2)	0.066 (2)	-0.026 (3)	0.035 (3)	-0.0099 (18)
C24	0.080 (3)	0.063 (3)	0.070 (3)	0.036 (2)	0.004 (2)	0.004 (2)
C25	0.0383 (19)	0.078 (3)	0.079 (3)	-0.009 (2)	-0.0026 (17)	-0.016 (2)
N1	0.0426 (15)	0.087 (2)	0.0518 (16)	0.0248 (17)	0.0036 (13)	0.0046 (17)
N2	0.075 (2)	0.0356 (15)	0.0597 (17)	-0.0070 (16)	0.0161 (16)	-0.0013 (13)
N3	0.0569 (19)	0.079 (2)	0.0496 (16)	-0.0128 (18)	0.0065 (14)	-0.0038 (15)
O1	0.0310 (11)	0.0307 (11)	0.0767 (16)	0.0015 (9)	0.0028 (10)	-0.0026 (10)

Annexes

O2	0.0385 (11)	0.0304 (12)	0.0702 (16)	0.0038 (9)	0.0020 (10)	0.0006 (9)
O1W	0.0776 (18)	0.107 (3)	0.0696 (17)	0.0223 (18)	0.0092 (15)	0.0088 (17)
O3	0.0501 (13)	0.0332 (12)	0.0821 (17)	-0.0011 (11)	0.0040 (12)	0.0016 (11)
O4	0.0351 (12)	0.0471 (14)	0.0906 (18)	-0.0068 (11)	0.0031 (11)	-0.0037 (13)
O5	0.0315 (10)	0.0312 (11)	0.0699 (14)	0.0029 (9)	-0.0014 (10)	-0.0050 (10)
O6	0.0350 (11)	0.0345 (12)	0.0967 (18)	0.0047 (10)	-0.0123 (11)	-0.0043 (12)
O7	0.0384 (12)	0.0321 (12)	0.0833 (16)	0.0044 (11)	0.0048 (11)	0.0057 (11)
O8	0.0378 (12)	0.0403 (13)	0.0918 (18)	-0.0047 (11)	-0.0059 (12)	-0.0049 (12)
O9	0.0393 (12)	0.0528 (14)	0.0437 (12)	0.0072 (10)	0.0029 (9)	0.0010 (9)
O10	0.0337 (10)	0.0392 (13)	0.0675 (15)	0.0104 (10)	0.0018 (10)	0.0011 (10)
O11	0.089 (3)	0.223 (5)	0.062 (2)	0.038 (3)	0.0288 (18)	-0.002 (2)
O12	0.0576 (16)	0.118 (3)	0.109 (2)	0.0386 (18)	0.0249 (16)	-0.012 (2)
F1	0.0740 (14)	0.0699 (14)	0.0437 (11)	-0.0043 (11)	0.0064 (10)	-0.0027 (9)
Sn1	0.02892 (13)	0.03070 (14)	0.04326 (14)	0.00407 (8)	0.00028 (9)	-0.00113 (8)
C35	0.069 (3)	0.060 (2)	0.071 (2)	-0.006 (2)	0.018 (2)	-0.011 (2)
C31	0.129 (4)	0.094 (4)	0.056 (2)	0.056 (4)	0.026 (3)	0.026 (3)
C34	0.063 (3)	0.121 (5)	0.075 (3)	-0.011 (3)	0.010 (2)	-0.016 (3)
C32	0.278 (10)	0.039 (2)	0.052 (3)	-0.013 (4)	0.037 (5)	-0.004 (2)
C33	0.144 (6)	0.116 (5)	0.071 (3)	-0.080 (5)	0.015 (3)	-0.020 (4)

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (Å, °)

C1—O3	1.229 (4)	C22—H22	0.9300
C1—O2	1.265 (4)	C23—C24	1.351 (6)
C1—C2	1.546 (4)	C23—H23	0.9300
C2—O4	1.207 (4)	C24—C25	1.340 (6)
C2—O1	1.294 (4)	C24—H24	0.9300
C3—O11	1.206 (5)	C25—N2	1.301 (5)
C3—O9	1.299 (4)	C25—H25	0.9300
C3—C4	1.544 (5)	N1—H1	0.8600
C4—O12	1.217 (4)	N2—H2	0.8600
C4—O10	1.268 (4)	N3—C35	1.305 (5)
C5—O8	1.219 (4)	N3—C31	1.318 (6)

Annexes

C5—O6	1.276 (4)	N3—H3	0.8600
C5—C6	1.538 (4)	O1—Sn1	2.128 (2)
C6—O7	1.219 (4)	O2—Sn1	2.181 (2)
C6—O5	1.287 (4)	O1W—H11W	0.8502
C11—N1	1.322 (5)	O1W—H21W	0.8512
C11—C12	1.367 (5)	O5—Sn1	2.167 (2)
C11—H11	0.9300	O6—Sn1	2.147 (2)
C12—C13	1.354 (6)	O9—Sn1	2.047 (2)
C12—H12	0.9300	O10—Sn1	2.137 (2)
C13—C14	1.374 (6)	F1—Sn1	1.929 (2)
C13—H13	0.9300	C35—C34	1.325 (6)
C14—C15	1.371 (6)	C35—H35	0.9300
C14—H14	0.9300	C31—C32	1.432 (10)
C15—N1	1.318 (5)	C31—H31	0.9300
C15—H15	0.9300	C34—C33	1.318 (8)
C21—N2	1.307 (5)	C34—H34	0.9300
C21—C22	1.334 (6)	C32—C33	1.361 (10)
C21—H21	0.9300	C32—H32	0.9300
C22—C23	1.365 (7)	C33—H33	0.9300
O3—C1—O2	126.1 (3)	C11—N1—H1	118.6
O3—C1—C2	119.4 (3)	C25—N2—C21	122.3 (4)
O2—C1—C2	114.4 (3)	C25—N2—H2	118.9
O4—C2—O1	125.0 (3)	C21—N2—H2	118.9
O4—C2—C1	121.2 (3)	C35—N3—C31	123.3 (4)
O1—C2—C1	113.8 (3)	C35—N3—H3	118.4
O11—C3—O9	123.1 (4)	C31—N3—H3	118.4
O11—C3—C4	121.1 (3)	C2—O1—Sn1	119.33 (18)
O9—C3—C4	115.8 (3)	C1—O2—Sn1	118.3 (2)
O12—C4—O10	124.8 (4)	H11W—O1W—H21W	107.6
O12—C4—C3	119.3 (3)	C6—O5—Sn1	118.86 (18)
O10—C4—C3	115.9 (3)	C5—O6—Sn1	119.75 (19)
O8—C5—O6	125.2 (3)	C3—O9—Sn1	115.4 (2)
O8—C5—C6	120.6 (3)	C4—O10—Sn1	113.4 (2)
O6—C5—C6	114.2 (3)	F1—Sn1—O9	175.96 (9)
O7—C6—O5	125.6 (3)	F1—Sn1—O1	92.79 (10)

Annexes

O7—C6—C5	120.6 (3)	O9—Sn1—O1	89.02 (10)
O5—C6—C5	113.8 (3)	F1—Sn1—O10	97.45 (9)
N1—C11—C12	119.5 (4)	O9—Sn1—O10	79.02 (9)
N1—C11—H11	120.2	O1—Sn1—O10	144.17 (8)
C12—C11—H11	120.2	F1—Sn1—O6	86.08 (10)
C13—C12—C11	119.6 (4)	O9—Sn1—O6	94.68 (10)
C13—C12—H12	120.2	O1—Sn1—O6	142.60 (8)
C11—C12—H12	120.2	O10—Sn1—O6	72.60 (8)
C12—C13—C14	119.5 (4)	F1—Sn1—O5	97.75 (9)
C12—C13—H13	120.2	O9—Sn1—O5	86.27 (8)
C14—C13—H13	120.2	O1—Sn1—O5	69.69 (8)
C13—C14—C15	119.3 (4)	O10—Sn1—O5	141.52 (8)
C13—C14—H14	120.4	O6—Sn1—O5	73.43 (7)
C15—C14—H14	120.4	F1—Sn1—O2	85.37 (9)
N1—C15—C14	119.2 (4)	O9—Sn1—O2	91.66 (9)
N1—C15—H15	120.4	O1—Sn1—O2	73.95 (8)
C14—C15—H15	120.4	O10—Sn1—O2	72.79 (9)
N2—C21—C22	120.5 (4)	O6—Sn1—O2	142.85 (9)
N2—C21—H21	119.7	O5—Sn1—O2	143.61 (8)
C22—C21—H21	119.7	N3—C35—C34	121.3 (4)
C21—C22—C23	118.4 (4)	N3—C35—H35	119.3
C21—C22—H22	120.8	C34—C35—H35	119.3
C23—C22—H22	120.8	N3—C31—C32	116.5 (5)
C24—C23—C22	119.6 (4)	N3—C31—H31	121.7
C24—C23—H23	120.2	C32—C31—H31	121.7
C22—C23—H23	120.2	C33—C34—C35	119.7 (5)
C25—C24—C23	119.2 (4)	C33—C34—H34	120.1
C25—C24—H24	120.4	C35—C34—H34	120.1
C23—C24—H24	120.4	C33—C32—C31	117.9 (5)
N2—C25—C24	119.9 (4)	C33—C32—H32	121.1
N2—C25—H25	120.0	C31—C32—H32	121.1
C24—C25—H25	120.0	C34—C33—C32	121.2 (6)
C15—N1—C11	122.9 (3)	C34—C33—H33	119.4
C15—N1—H1	118.6	C32—C33—H33	119.4
O3—C1—C2—O4	0.9 (5)	C3—O9—Sn1—O6	65.9 (3)

Annexes

O2—C1—C2—O4	178.8 (3)	C3—O9—Sn1—O5	138.9 (3)
O3—C1—C2—O1	-178.5 (3)	C3—O9—Sn1—O2	-77.5 (3)
O2—C1—C2—O1	-0.6 (4)	C2—O1—Sn1—F1	-81.0 (2)
O11—C3—C4—O12	4.7 (6)	C2—O1—Sn1—O9	95.4 (2)
O9—C3—C4—O12	-177.9 (4)	C2—O1—Sn1—O10	25.8 (3)
O11—C3—C4—O10	-175.5 (4)	C2—O1—Sn1—O6	-168.2 (2)
O9—C3—C4—O10	1.9 (5)	C2—O1—Sn1—O5	-178.2 (3)
O8—C5—C6—O7	0.5 (5)	C2—O1—Sn1—O2	3.4 (2)
O6—C5—C6—O7	-179.8 (3)	C4—O10—Sn1—F1	-175.6 (2)
O8—C5—C6—O5	-179.6 (3)	C4—O10—Sn1—O9	6.4 (2)
O6—C5—C6—O5	0.1 (4)	C4—O10—Sn1—O1	79.1 (3)
N1—C11—C12—C13	-1.9 (6)	C4—O10—Sn1—O6	-92.1 (2)
C11—C12—C13—C14	0.6 (6)	C4—O10—Sn1—O5	-63.0 (3)
C12—C13—C14—C15	1.4 (6)	C4—O10—Sn1—O2	101.7 (2)
C13—C14—C15—N1	-2.2 (6)	C5—O6—Sn1—F1	-99.9 (3)
N2—C21—C22—C23	0.6 (6)	C5—O6—Sn1—O9	84.0 (3)
C21—C22—C23—C24	0.7 (6)	C5—O6—Sn1—O1	-10.5 (4)
C22—C23—C24—C25	-1.2 (6)	C5—O6—Sn1—O10	161.0 (3)
C23—C24—C25—N2	0.5 (7)	C5—O6—Sn1—O5	-0.6 (2)
C14—C15—N1—C11	1.0 (6)	C5—O6—Sn1—O2	-177.0 (2)
C12—C11—N1—C15	1.1 (6)	C6—O5—Sn1—F1	84.3 (2)
C24—C25—N2—C21	0.9 (6)	C6—O5—Sn1—O9	-95.3 (2)
C22—C21—N2—C25	-1.5 (6)	C6—O5—Sn1—O1	174.4 (2)
O4—C2—O1—Sn1	178.0 (3)	C6—O5—Sn1—O10	-28.2 (3)
C1—C2—O1—Sn1	-2.8 (3)	C6—O5—Sn1—O6	0.7 (2)
O3—C1—O2—Sn1	-178.8 (3)	C6—O5—Sn1—O2	176.99 (19)
C2—C1—O2—Sn1	3.5 (4)	C1—O2—Sn1—F1	90.5 (2)
O7—C6—O5—Sn1	179.2 (2)	C1—O2—Sn1—O9	-92.2 (2)
C5—C6—O5—Sn1	-0.7 (3)	C1—O2—Sn1—O1	-3.7 (2)
O8—C5—O6—Sn1	-179.8 (3)	C1—O2—Sn1—O10	-170.2 (3)
C6—C5—O6—Sn1	0.5 (4)	C1—O2—Sn1—O6	167.8 (2)
O11—C3—O9—Sn1	-178.8 (4)	C1—O2—Sn1—O5	-6.3 (3)
C4—C3—O9—Sn1	3.8 (4)	C31—N3—C35—C34	-0.4 (6)
O12—C4—O10—Sn1	173.4 (3)	C35—N3—C31—C32	-0.9 (6)
C3—C4—O10—Sn1	-6.3 (4)	N3—C35—C34—C33	1.8 (7)
C3—O9—Sn1—F1	-34.8 (13)	N3—C31—C32—C33	1.0 (7)

Annexes

C3—O9—Sn1—O1	-151.4 (3)	C35—C34—C33—C32	-1.7 (8)
C3—O9—Sn1—O10	-5.4 (2)	C31—C32—C33—C34	0.3 (8)

Annexe VIII : les résultats des expériences de diffraction des rayons x de Bis 2-Amino pyridinium cis dichloro bis oxalato Stannate(IV) de formule générale $[C_4Cl_2O_8Sn \cdot 2(C_5H_7N_2)]$

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (Å^2)

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Sn	0.65561 (2)	0.30996 (2)	0.77285 (2)	0.03082 (3)
Cl2	0.93478 (5)	0.44898 (6)	0.83325 (4)	0.05086 (10)
Cl1	0.63581 (7)	0.07923 (5)	0.67871 (4)	0.05107 (10)
O4	0.40021 (13)	0.20760 (14)	0.68643 (11)	0.0408 (2)
O2	0.66176 (17)	0.49895 (14)	0.87900 (13)	0.0441 (2)
O3	0.60333 (14)	0.35819 (15)	0.60512 (11)	0.0414 (2)
O8	0.18684 (15)	0.12683 (16)	0.49588 (14)	0.0515 (3)
O7	0.39681 (18)	0.29157 (18)	0.41374 (12)	0.0526 (3)
O1	0.65093 (16)	0.26104 (13)	0.93231 (11)	0.0409 (2)
N1	-0.05216 (17)	-0.11387 (16)	0.78245 (14)	0.0420 (3)
H1A	-0.133437	-0.137239	0.710407	0.050*
O6	0.7052 (2)	0.61053 (18)	1.07880 (17)	0.0656 (4)
O5	0.6569 (2)	0.3507 (2)	1.12024 (14)	0.0650 (4)
C12	0.67838 (19)	0.50508 (19)	0.99418 (17)	0.0425 (3)
N3	-0.1076 (3)	-0.3582 (2)	0.3637 (2)	0.0576 (4)
H3A	-0.161424	-0.375530	0.283098	0.069*
N4	-0.3501 (3)	-0.5163 (2)	0.35355 (18)	0.0592 (4)
H4A	-0.397851	-0.524824	0.274509	0.071*
H4B	-0.406246	-0.563580	0.387720	0.071*
C1	0.0947 (2)	-0.00422 (18)	0.81245 (16)	0.0421 (3)
C11	0.66143 (19)	0.36282 (19)	1.02118 (14)	0.0403 (3)
C5	-0.0786 (3)	-0.1898 (2)	0.8605 (2)	0.0535 (4)
H5	-0.182554	-0.265673	0.835476	0.064*
C4	0.0477 (4)	-0.1546 (3)	0.9758 (2)	0.0663 (6)
H4	0.031020	-0.205704	1.030172	0.080*

Annexes

C14	0.33273 (16)	0.19784 (16)	0.56891 (14)	0.0351 (2)
C7	-0.1026 (3)	-0.4061 (2)	0.5533 (2)	0.0494 (4)
H7	-0.156253	-0.454851	0.595459	0.059*
C3	0.2022 (3)	-0.0406 (3)	1.0107 (2)	0.0675 (6)
H3	0.289433	-0.016029	1.088720	0.081*
N2	0.1106 (2)	0.0604 (2)	0.72928 (17)	0.0600 (5)
H2A	0.027380	0.032136	0.656849	0.072*
H2B	0.204211	0.130996	0.747342	0.072*
C13	0.45072 (18)	0.28826 (18)	0.52193 (14)	0.0364 (2)
C8	0.0617 (4)	-0.3103 (3)	0.6171 (3)	0.0690 (6)
H8	0.121691	-0.293858	0.703363	0.083*
C6	-0.1881 (3)	-0.4292 (2)	0.42347 (19)	0.0460 (4)
C2	0.2270 (3)	0.0353 (2)	0.9317 (2)	0.0568 (5)
H2	0.329994	0.112399	0.956170	0.068*
C10	0.0524 (4)	-0.2621 (3)	0.4248 (3)	0.0730 (8)
H10	0.102223	-0.213844	0.380318	0.088*
C9	0.1414 (3)	-0.2348 (3)	0.5493 (4)	0.0760 (8)
H9	0.252797	-0.168274	0.591604	0.091*

Annexes

Tableau 2: Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Sn	0.02752 (4)	0.03546 (5)	0.02451 (4)	0.01171 (3)	0.01046 (3)	0.01143 (3)
Cl2	0.02751 (13)	0.0651 (3)	0.03914 (17)	0.01148 (15)	0.01205 (12)	0.00744 (17)
Cl1	0.0669 (3)	0.04375 (19)	0.03853 (18)	0.02744 (19)	0.02208 (18)	0.00955 (15)
O4	0.0279 (4)	0.0508 (6)	0.0336 (5)	0.0102 (4)	0.0118 (3)	0.0187 (4)
O2	0.0460 (6)	0.0407 (5)	0.0443 (6)	0.0181 (5)	0.0235 (5)	0.0137 (5)
O3	0.0336 (4)	0.0525 (6)	0.0358 (5)	0.0147 (4)	0.0156 (4)	0.0253 (5)
O8	0.0296 (5)	0.0546 (7)	0.0463 (6)	0.0116 (5)	0.0046 (4)	0.0138 (5)
O7	0.0548 (7)	0.0677 (8)	0.0332 (5)	0.0281 (6)	0.0156 (5)	0.0265 (6)
O1	0.0511 (6)	0.0404 (5)	0.0291 (4)	0.0199 (5)	0.0178 (4)	0.0141 (4)
N1	0.0395 (6)	0.0393 (6)	0.0360 (6)	0.0149 (5)	0.0123 (5)	0.0101 (5)
O6	0.0726 (10)	0.0481 (7)	0.0588 (9)	0.0211 (7)	0.0322 (8)	-0.0012 (6)
O5	0.0837 (11)	0.0785 (10)	0.0364 (6)	0.0346 (9)	0.0359 (7)	0.0219 (7)
C12	0.0349 (6)	0.0395 (7)	0.0426 (7)	0.0121 (5)	0.0185 (5)	0.0056 (6)
N3	0.0830 (12)	0.0517 (8)	0.0598 (10)	0.0323 (9)	0.0536 (10)	0.0251 (7)
N4	0.0679 (11)	0.0637 (10)	0.0458 (8)	0.0253 (9)	0.0337 (8)	0.0197 (7)
C1	0.0410 (7)	0.0368 (6)	0.0354 (6)	0.0135 (5)	0.0117 (5)	0.0096 (5)
C11	0.0362 (6)	0.0468 (7)	0.0277 (5)	0.0131 (5)	0.0141 (5)	0.0096 (5)
C5	0.0616 (11)	0.0453 (9)	0.0549 (10)	0.0232 (8)	0.0288 (9)	0.0225 (8)
C4	0.0882 (17)	0.0615 (12)	0.0564 (12)	0.0395 (12)	0.0292 (12)	0.0357 (10)
C14	0.0294 (5)	0.0367 (6)	0.0325 (5)	0.0141 (4)	0.0099 (4)	0.0116 (5)
C7	0.0669 (11)	0.0476 (8)	0.0494 (9)	0.0341 (8)	0.0350 (8)	0.0192 (7)
C3	0.0741 (15)	0.0619 (13)	0.0496 (10)	0.0343 (12)	0.0070 (10)	0.0238 (9)
N2	0.0478 (8)	0.0587 (9)	0.0434 (8)	0.0036 (7)	0.0123 (6)	0.0221 (7)
C13	0.0370 (6)	0.0431 (7)	0.0291 (5)	0.0194 (5)	0.0132 (4)	0.0164 (5)
C8	0.0743 (15)	0.0622 (13)	0.0673 (14)	0.0432 (12)	0.0254 (12)	0.0087 (11)
C6	0.0660 (10)	0.0429 (7)	0.0507 (9)	0.0306 (7)	0.0428 (8)	0.0206 (6)
C2	0.0448 (9)	0.0532 (10)	0.0473 (9)	0.0159 (8)	0.0051 (7)	0.0150 (8)
C10	0.0858 (18)	0.0494 (11)	0.100 (2)	0.0272 (11)	0.0698 (18)	0.0211 (12)
C9	0.0570 (12)	0.0519 (12)	0.109 (2)	0.0222 (10)	0.0431 (15)	0.0095 (13)

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (\AA , $^\circ$)

Annexes

Sn—O1	2.0555 (14)	O5—C11	1.215 (2)
Sn—O3	2.0829 (13)	C12—C11	1.547 (3)
Sn—O4	2.0943 (15)	N3—C10	1.337 (4)
Sn—O2	2.1041 (15)	N3—C6	1.351 (2)
Sn—Cl2	2.3478 (13)	N4—C6	1.340 (3)
Sn—Cl1	2.3697 (11)	C1—N2	1.315 (2)
O4—C14	1.2839 (19)	C1—C2	1.410 (3)
O2—C12	1.299 (2)	C5—C4	1.364 (3)
O3—C13	1.2920 (19)	C4—C3	1.393 (4)
O8—C14	1.2181 (18)	C14—C13	1.543 (2)
O7—C13	1.2197 (18)	C7—C8	1.367 (4)
O1—C11	1.292 (2)	C7—C6	1.396 (3)
N1—C1	1.339 (2)	C3—C2	1.363 (3)
N1—C5	1.357 (3)	C8—C9	1.447 (5)
O6—C12	1.212 (2)	C10—C9	1.338 (5)
O1—Sn—O3	165.07 (5)	N2—C1—N1	119.05 (16)
O1—Sn—O4	88.33 (5)	N2—C1—C2	122.67 (18)
O3—Sn—O4	78.35 (5)	N1—C1—C2	118.27 (17)
O1—Sn—O2	79.70 (6)	O5—C11—O1	123.74 (18)
O3—Sn—O2	93.03 (6)	O5—C11—C12	120.40 (17)
O4—Sn—O2	88.29 (6)	O1—C11—C12	115.85 (13)
O1—Sn—Cl2	104.21 (4)	N1—C5—C4	119.8 (2)
O3—Sn—Cl2	88.69 (4)	C5—C4—C3	118.8 (2)
O4—Sn—Cl2	166.81 (4)	O8—C14—O4	125.35 (15)
O2—Sn—Cl2	89.94 (5)	O8—C14—C13	119.46 (14)
O1—Sn—Cl1	90.56 (4)	O4—C14—C13	115.17 (12)
O3—Sn—Cl1	95.91 (5)	C8—C7—C6	118.6 (2)
O4—Sn—Cl1	89.10 (5)	C2—C3—C4	120.8 (2)
O2—Sn—Cl1	169.99 (4)	O7—C13—O3	125.00 (15)
Cl2—Sn—Cl1	94.75 (3)	O7—C13—C14	119.81 (14)
C14—O4—Sn	114.68 (9)	O3—C13—C14	115.18 (12)

Annexes

C12—O2—Sn	113.41 (11)	C7—C8—C9	119.4 (3)
C13—O3—Sn	114.94 (9)	N4—C6—N3	116.86 (19)
C11—O1—Sn	115.17 (11)	N4—C6—C7	123.39 (17)
C1—N1—C5	123.01 (16)	N3—C6—C7	119.7 (2)
O6—C12—O2	125.7 (2)	C3—C2—C1	119.3 (2)
O6—C12—C11	119.18 (18)	N3—C10—C9	120.6 (2)
O2—C12—C11	115.11 (14)	C10—C9—C8	119.0 (2)
C10—N3—C6	122.7 (2)		

Annexe IX : les résultats des expériences de diffraction des rayons x de Bis 4-Amino pyridinium cis dichloro bis oxalato Stannate(IV) de formule générale $[C_4Cl_2O_8Sn \cdot 2(C_5H_7N_2)]$

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (Å^2)

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Sn	0.54012 (2)	0.48079 (2)	0.80626 (2)	0.01452 (2)
C11	0.81320 (4)	0.47919 (2)	0.90339 (2)	0.02113 (4)
C12	0.46210 (4)	0.59538 (2)	0.83472 (2)	0.02330 (5)
O4	0.06451 (12)	0.38114 (5)	0.75106 (6)	0.02298 (15)
O7	0.73481 (18)	0.47386 (5)	0.52249 (7)	0.0318 (2)
O2	0.28596 (11)	0.45812 (4)	0.73878 (5)	0.01785 (12)
O6	0.61005 (12)	0.38583 (4)	0.73904 (5)	0.01826 (13)
O1	0.42422 (11)	0.42525 (4)	0.91837 (5)	0.01916 (13)
O8	0.69452 (14)	0.34169 (4)	0.59266 (6)	0.02460 (16)
O3	0.19054 (13)	0.35691 (5)	0.94834 (6)	0.02449 (16)
O5	0.63478 (13)	0.51207 (4)	0.66830 (6)	0.02054 (14)
N1	-0.16020 (15)	0.29743 (5)	0.89353 (8)	0.02397 (18)
H1A	-0.133558	0.334461	0.862177	0.029*
N11	-0.28872 (17)	0.12037 (5)	1.04059 (8)	0.02400 (18)
N22	1.10960 (15)	0.30020 (6)	0.14571 (7)	0.02286 (17)
H22A	1.160778	0.330717	0.109691	0.027*
H22B	1.118083	0.257522	0.130277	0.027*
N2	0.83805 (13)	0.35758 (5)	0.39561 (7)	0.01997 (15)
H2A	0.783302	0.369543	0.448894	0.024*

Annexes

C25	0.84848 (15)	0.29079 (6)	0.37140 (8)	0.01901 (16)
H25	0.796513	0.258282	0.412646	0.023*
C14	-0.30106 (17)	0.24308 (6)	1.02830 (8)	0.02229 (18)
H14	-0.367906	0.246180	1.086111	0.027*
C11	-0.10545 (15)	0.23666 (6)	0.85762 (8)	0.02211 (18)
H11	-0.038842	0.235600	0.799559	0.027*
C24	0.93410 (14)	0.26984 (5)	0.28725 (7)	0.01751 (15)
H24	0.937886	0.223550	0.270630	0.021*
C23	1.01704 (13)	0.31904 (5)	0.22552 (7)	0.01592 (14)
C13	-0.24638 (14)	0.17815 (5)	0.99302 (7)	0.01720 (15)
C2	0.19603 (14)	0.41207 (5)	0.78616 (7)	0.01607 (14)
C15	-0.25594 (19)	0.30131 (6)	0.97765 (9)	0.0252 (2)
H15	-0.291635	0.343873	1.001471	0.030*
C22	1.00049 (16)	0.38875 (6)	0.25295 (8)	0.02056 (17)
H22	1.049853	0.422763	0.213268	0.025*
C21	0.91201 (17)	0.40606 (6)	0.33770 (8)	0.02184 (18)
H21	0.902628	0.451967	0.355741	0.026*
C1	0.27154 (14)	0.39578 (5)	0.89434 (7)	0.01624 (14)
C3	0.66188 (15)	0.39015 (5)	0.64765 (7)	0.01761 (15)
C12	-0.14530 (15)	0.17671 (6)	0.90431 (8)	0.01955 (16)
H12	-0.106602	0.135174	0.878277	0.023*
C4	0.68052 (17)	0.46417 (6)	0.60700 (7)	0.01995 (17)
H11A	-0.263 (3)	0.0849 (11)	1.0166 (15)	0.032 (5)*
H11B	-0.349 (3)	0.1239 (11)	1.0928 (16)	0.035 (5)*

Tableau 2: Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Sn	0.01854 (3)	0.01322 (3)	0.01200 (2)	-0.00171 (2)	0.00329 (2)	0.00066 (2)
Cl1	0.01915 (10)	0.02238 (11)	0.02182 (9)	-0.00226 (8)	0.00043 (7)	0.00163 (8)
Cl2	0.03100 (13)	0.01811 (10)	0.02087 (10)	0.00219 (9)	0.00191 (9)	-0.00390 (8)
O4	0.0208 (3)	0.0288 (4)	0.0193 (3)	-0.0070 (3)	0.0010 (3)	-0.0010 (3)
O7	0.0559 (7)	0.0211 (4)	0.0195 (3)	0.0006 (4)	0.0192 (4)	0.0015 (3)
O2	0.0220 (3)	0.0169 (3)	0.0146 (2)	-0.0025 (2)	0.0000 (2)	0.0026 (2)
O6	0.0261 (4)	0.0135 (3)	0.0155 (3)	-0.0009 (2)	0.0068 (2)	0.0012 (2)

Annexes

O1	0.0198 (3)	0.0248 (3)	0.0130 (2)	-0.0043 (3)	0.0022 (2)	0.0037 (2)
O8	0.0372 (5)	0.0160 (3)	0.0212 (3)	-0.0003 (3)	0.0098 (3)	-0.0035 (3)
O3	0.0277 (4)	0.0270 (4)	0.0191 (3)	-0.0077 (3)	0.0051 (3)	0.0060 (3)
O5	0.0333 (4)	0.0133 (3)	0.0156 (3)	-0.0019 (3)	0.0088 (3)	0.0001 (2)
N1	0.0261 (4)	0.0189 (4)	0.0266 (4)	-0.0057 (3)	-0.0033 (3)	0.0061 (3)
N11	0.0346 (5)	0.0181 (4)	0.0194 (3)	-0.0017 (4)	0.0031 (3)	0.0033 (3)
N22	0.0280 (5)	0.0232 (4)	0.0179 (3)	-0.0014 (3)	0.0091 (3)	0.0004 (3)
N2	0.0201 (4)	0.0230 (4)	0.0170 (3)	0.0030 (3)	0.0032 (3)	-0.0026 (3)
C25	0.0193 (4)	0.0202 (4)	0.0178 (3)	-0.0012 (3)	0.0043 (3)	0.0018 (3)
C14	0.0286 (5)	0.0202 (4)	0.0181 (4)	0.0005 (4)	0.0007 (3)	-0.0026 (3)
C11	0.0184 (4)	0.0269 (5)	0.0210 (4)	-0.0024 (4)	0.0003 (3)	0.0048 (4)
C24	0.0205 (4)	0.0149 (3)	0.0173 (3)	-0.0018 (3)	0.0038 (3)	0.0006 (3)
C23	0.0163 (4)	0.0174 (4)	0.0141 (3)	-0.0006 (3)	0.0011 (3)	0.0013 (3)
C13	0.0196 (4)	0.0167 (4)	0.0151 (3)	-0.0006 (3)	-0.0022 (3)	0.0010 (3)
C2	0.0178 (4)	0.0166 (4)	0.0141 (3)	0.0003 (3)	0.0030 (3)	-0.0007 (3)
C15	0.0319 (6)	0.0169 (4)	0.0266 (5)	-0.0007 (4)	-0.0032 (4)	-0.0018 (3)
C22	0.0249 (5)	0.0154 (4)	0.0215 (4)	-0.0004 (3)	0.0032 (3)	0.0037 (3)
C21	0.0254 (5)	0.0162 (4)	0.0240 (4)	0.0031 (3)	0.0012 (4)	-0.0013 (3)
C1	0.0185 (4)	0.0168 (4)	0.0136 (3)	-0.0009 (3)	0.0039 (3)	0.0009 (3)
C3	0.0227 (4)	0.0147 (3)	0.0157 (3)	-0.0010 (3)	0.0048 (3)	-0.0001 (3)
C12	0.0203 (4)	0.0197 (4)	0.0187 (4)	0.0010 (3)	0.0011 (3)	0.0003 (3)
C4	0.0288 (5)	0.0155 (4)	0.0161 (3)	-0.0016 (3)	0.0075 (3)	0.0005 (3)

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (Å, °)

Sn—O1	2.0533 (7)	N22—H22B	0.8600
Sn—O5	2.0763 (7)	N2—C25	1.3447 (15)
Sn—O2	2.1021 (8)	N2—C21	1.3472 (15)
Sn—O6	2.1278 (8)	N2—H2A	0.8600
Sn—Cl2	2.3425 (3)	C25—C24	1.3666 (14)
Sn—Cl1	2.3592 (3)	C25—H25	0.9300
O4—C2	1.2234 (13)	C14—C15	1.3674 (17)
O7—C4	1.2202 (13)	C14—C13	1.4145 (15)

Annexes

O2—C2	1.2943 (12)	C14—H14	0.9300
O6—C3	1.2884 (12)	C11—C12	1.3607 (16)
O1—C1	1.2977 (13)	C11—H11	0.9300
O8—C3	1.2238 (13)	C24—C23	1.4162 (14)
O3—C1	1.2162 (12)	C24—H24	0.9300
O5—C4	1.2921 (13)	C23—C22	1.4140 (15)
N1—C11	1.3456 (17)	C13—C12	1.4181 (15)
N1—C15	1.3461 (17)	C2—C1	1.5557 (13)
N1—H1A	0.8600	C15—H15	0.9300
N11—C13	1.3347 (14)	C22—C21	1.3646 (16)
N11—H11A	0.79 (2)	C22—H22	0.9300
N11—H11B	0.84 (2)	C21—H21	0.9300
N22—C23	1.3339 (13)	C3—C4	1.5492 (14)
N22—H22A	0.8600	C12—H12	0.9300
O1—Sn—O5	163.25 (3)	N1—C11—C12	121.51 (10)
O1—Sn—O2	78.90 (3)	N1—C11—H11	119.2
O5—Sn—O2	90.61 (3)	C12—C11—H11	119.2
O1—Sn—O6	87.66 (3)	C25—C24—C23	119.59 (9)
O5—Sn—O6	77.93 (3)	C25—C24—H24	120.2
O2—Sn—O6	82.27 (3)	C23—C24—H24	120.2
O1—Sn—C12	105.94 (3)	N22—C23—C22	121.42 (9)
O5—Sn—C12	87.41 (2)	N22—C23—C24	121.24 (10)
O2—Sn—C12	92.72 (2)	C22—C23—C24	117.34 (9)
O6—Sn—C12	164.40 (2)	N11—C13—C14	121.63 (10)
O1—Sn—C11	88.20 (2)	N11—C13—C12	121.08 (10)
O5—Sn—C11	100.19 (3)	C14—C13—C12	117.29 (10)
O2—Sn—C11	165.21 (2)	O4—C2—O2	124.96 (9)
O6—Sn—C11	90.08 (2)	O4—C2—C1	120.41 (9)
C12—Sn—C11	97.805 (10)	O2—C2—C1	114.61 (8)
C2—O2—Sn	114.00 (6)	N1—C15—C14	120.43 (11)
C3—O6—Sn	115.04 (6)	N1—C15—H15	119.8
C1—O1—Sn	115.98 (6)	C14—C15—H15	119.8
C4—O5—Sn	116.59 (6)	C21—C22—C23	119.93 (10)
C11—N1—C15	121.18 (10)	C21—C22—H22	120.0
C11—N1—H1A	119.4	C23—C22—H22	120.0

Annexes

C15—N1—H1A	119.4	N2—C21—C22	120.92 (10)
C13—N11—H11A	119.0 (15)	N2—C21—H21	119.5
C13—N11—H11B	117.5 (15)	C22—C21—H21	119.5
H11A—N11—H11B	123 (2)	O3—C1—O1	125.06 (9)
C23—N22—H22A	120.0	O3—C1—C2	120.22 (9)
C23—N22—H22B	120.0	O1—C1—C2	114.70 (8)
H22A—N22—H22B	120.0	O8—C3—O6	125.68 (9)
C25—N2—C21	121.03 (9)	O8—C3—C4	119.33 (9)
C25—N2—H2A	119.5	O6—C3—C4	114.98 (8)
C21—N2—H2A	119.5	C11—C12—C13	119.40 (10)
N2—C25—C24	121.16 (9)	C11—C12—H12	120.3
N2—C25—H25	119.4	C13—C12—H12	120.3
C24—C25—H25	119.4	O7—C4—O5	124.72 (10)
C15—C14—C13	120.20 (10)	O7—C4—C3	120.08 (9)
C15—C14—H14	119.9	O5—C4—C3	115.20 (8)
C13—C14—H14	119.9		

Annexe X : les résultats des expériences de diffraction des rayons x de Bis 2-Aminuim-4-methoxy-6-methylpyrimidine cis dichloro bis oxalato stannate(IV)de formule générale $C_4Cl_2O_8Sn \cdot 2(C_6H_{11}N_3O)$

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (Å^2)

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Sn	0.500000	0.77342 (2)	0.750000	0.01927 (7)
Cl1	0.59882 (4)	0.93454 (7)	0.71742 (4)	0.03247 (14)
O4	0.32059 (11)	0.46959 (19)	0.68502 (10)	0.0335 (4)
O1	0.43949 (10)	0.74800 (16)	0.62802 (9)	0.0223 (3)
O2	0.41556 (10)	0.61034 (17)	0.76096 (9)	0.0241 (3)
O3	0.32702 (10)	0.64089 (19)	0.55055 (10)	0.0307 (4)
O5	0.00163 (12)	0.14093 (19)	0.42955 (11)	0.0362 (4)
N2	0.19685 (11)	0.3455 (2)	0.56634 (11)	0.0227 (4)
H2A	0.240606	0.390329	0.593272	0.027*
N1	0.07277 (13)	0.3461 (2)	0.46095 (11)	0.0271 (4)
N3	0.15122 (14)	0.5450 (2)	0.49460 (13)	0.0322 (4)

Annexes

H3A	0.198029	0.575121	0.529406	0.048*
H3B	0.157969	0.557754	0.442975	0.048*
H3C	0.105114	0.591962	0.502813	0.048*
C6	0.14021 (14)	0.4119 (2)	0.50736 (13)	0.0243 (4)
C2	0.36934 (13)	0.5686 (2)	0.69219 (13)	0.0234 (4)
C3	0.06436 (16)	0.2133 (3)	0.47598 (14)	0.0267 (5)
C1	0.37690 (14)	0.6576 (2)	0.61539 (13)	0.0221 (4)
C4	0.11930 (15)	0.1387 (3)	0.53860 (14)	0.0279 (5)
H4	0.109871	0.045444	0.548137	0.033*
C5	0.18698 (15)	0.2095 (2)	0.58463 (14)	0.0240 (4)
C7	0.25129 (15)	0.1499 (3)	0.65396 (15)	0.0311 (5)
H7A	0.237896	0.054126	0.661095	0.047*
H7B	0.308157	0.157160	0.641820	0.047*
H7C	0.249346	0.200046	0.703703	0.047*
C8	-0.0546 (2)	0.2148 (3)	0.36372 (18)	0.0447 (7)
H8A	-0.097249	0.152158	0.334480	0.067*
H8B	-0.082856	0.289017	0.386596	0.067*
H8C	-0.020961	0.252060	0.326432	0.067*

Tableau 2: Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Sn	0.01772 (10)	0.01797 (11)	0.01974 (10)	0.000	-0.00206 (7)	0.000
Cl1	0.0305 (3)	0.0275 (3)	0.0391 (3)	-0.0102 (2)	0.0060 (2)	-0.0009 (2)
O4	0.0369 (9)	0.0284 (10)	0.0309 (8)	-0.0147 (8)	-0.0039 (7)	0.0041 (7)
O1	0.0214 (7)	0.0230 (9)	0.0200 (7)	-0.0044 (6)	-0.0018 (6)	0.0022 (5)
O2	0.0242 (7)	0.0208 (8)	0.0235 (7)	-0.0047 (6)	-0.0044 (6)	0.0023 (6)
O3	0.0313 (8)	0.0312 (10)	0.0243 (7)	-0.0078 (7)	-0.0069 (6)	0.0005 (7)
O5	0.0409 (10)	0.0278 (11)	0.0346 (9)	-0.0162 (8)	-0.0052 (7)	-0.0006 (7)
N2	0.0214 (8)	0.0223 (10)	0.0228 (8)	-0.0055 (7)	0.0006 (7)	0.0004 (7)
N1	0.0304 (10)	0.0239 (11)	0.0237 (9)	-0.0093 (8)	-0.0025 (7)	0.0006 (7)
N3	0.0353 (11)	0.0228 (11)	0.0332 (10)	-0.0098 (8)	-0.0060 (8)	0.0043 (8)
C6	0.0261 (10)	0.0227 (12)	0.0234 (10)	-0.0057 (9)	0.0031 (8)	0.0014 (8)
C2	0.0209 (10)	0.0216 (12)	0.0253 (10)	-0.0015 (8)	-0.0010 (8)	0.0017 (8)
C3	0.0286 (11)	0.0258 (13)	0.0249 (10)	-0.0109 (9)	0.0038 (8)	-0.0023 (9)

Annexes

C1	0.0236 (10)	0.0175 (11)	0.0232 (9)	0.0009 (8)	0.0000 (8)	-0.0001 (8)
C4	0.0328 (12)	0.0201 (12)	0.0311 (11)	-0.0062 (9)	0.0071 (9)	0.0013 (9)
C5	0.0254 (10)	0.0220 (13)	0.0257 (10)	-0.0019 (8)	0.0077 (8)	0.0029 (8)
C7	0.0278 (11)	0.0274 (14)	0.0369 (12)	0.0004 (10)	0.0040 (10)	0.0083 (10)
C8	0.0489 (17)	0.0402 (18)	0.0367 (14)	-0.0166 (13)	-0.0115 (12)	-0.0014 (12)

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (Å, °)

Sn—O1	2.0681 (15)	N1—C6	1.341 (3)
Sn—O1i	2.0681 (15)	N3—C6	1.317 (3)
Sn—O2	2.0917 (15)	N3—H3A	0.8900
Sn—O2i	2.0917 (15)	N3—H3B	0.8900
Sn—Cl1	2.3383 (6)	N3—H3C	0.8900
Sn—Cl1i	2.3384 (6)	C2—C1	1.558 (3)
O4—C2	1.217 (3)	C3—C4	1.409 (3)
O1—C1	1.302 (3)	C4—C5	1.365 (3)
O2—C2	1.288 (3)	C4—H4	0.9300
O3—C1	1.208 (3)	C5—C7	1.487 (3)
O5—C3	1.324 (3)	C7—H7A	0.9600
O5—C8	1.447 (3)	C7—H7B	0.9600
N2—C6	1.347 (3)	C7—H7C	0.9600
N2—C5	1.361 (3)	C8—H8A	0.9600
N2—H2A	0.8600	C8—H8B	0.9600
N1—C3	1.315 (3)	C8—H8C	0.9600
O1—Sn—O1i	166.39 (9)	N3—C6—N2	119.3 (2)
O1—Sn—O2	79.47 (6)	N1—C6—N2	121.7 (2)
O1i—Sn—O2	90.27 (6)	O4—C2—O2	124.6 (2)
O1—Sn—O2i	90.27 (6)	O4—C2—C1	120.16 (19)
O1i—Sn—O2i	79.47 (6)	O2—C2—C1	115.24 (19)
O2—Sn—O2i	82.54 (9)	N1—C3—O5	119.7 (2)
O1—Sn—Cl1	93.06 (4)	N1—C3—C4	124.4 (2)
O1i—Sn—Cl1	95.97 (5)	O5—C3—C4	115.9 (2)

Annexes

O2—Sn—Cl1	169.91 (4)	O3—C1—O1	124.8 (2)
O2i—Sn—Cl1	90.80 (5)	O3—C1—C2	120.5 (2)
O1—Sn—Cl1i	95.97 (5)	O1—C1—C2	114.62 (18)
O1i—Sn—Cl1i	93.06 (4)	C5—C4—C3	117.0 (2)
O2—Sn—Cl1i	90.80 (5)	C5—C4—H4	121.5
O2i—Sn—Cl1i	169.91 (4)	C3—C4—H4	121.5
Cl1—Sn—Cl1i	96.76 (3)	N2—C5—C4	118.0 (2)
C1—O1—Sn	115.09 (13)	N2—C5—C7	116.9 (2)
C2—O2—Sn	114.64 (13)	C4—C5—C7	125.1 (2)
C3—O5—C8	116.9 (2)	C5—C7—H7A	109.5
C6—N2—C5	122.02 (19)	C5—C7—H7B	109.5
C6—N2—H2A	119.0	H7A—C7—H7B	109.5
C5—N2—H2A	119.0	C5—C7—H7C	109.5
C3—N1—C6	116.8 (2)	H7A—C7—H7C	109.5
C6—N3—H3A	109.5	H7B—C7—H7C	109.5
C6—N3—H3B	109.5	O5—C8—H8A	109.5
H3A—N3—H3B	109.5	O5—C8—H8B	109.5
C6—N3—H3C	109.5	H8A—C8—H8B	109.5
H3A—N3—H3C	109.5	O5—C8—H8C	109.5
H3B—N3—H3C	109.5	H8A—C8—H8C	109.5
N3—C6—N1	119.0 (2)	H8B—C8—H8C	109.5

Le code de symétrie : (i) $-x+1, y, -z+3/2$.

Annexe XII : les résultats des expériences de diffraction du rayon x de bis 1,10-phenanthrolineium cis di fluoro bis oxalate stannate (IV) dihydrate de formule générale $[C_{28}H_{22}F_2N_4O_{10}Sn]$

Tableau 1 : coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou équivalent isotrope (Å^2)

Annexes

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Sn1	0.89661 (2)	0.62874 (2)	0.73111 (2)	0.02496 (4)
F1	0.84277 (18)	0.58007 (14)	0.62670 (6)	0.0430 (3)
F2	0.72731 (16)	0.75601 (14)	0.74598 (7)	0.0441 (3)
O6	1.11426 (17)	0.53142 (13)	0.71469 (8)	0.0362 (3)
O5	1.09544 (16)	0.80299 (12)	0.74174 (7)	0.0309 (2)
O1	0.94534 (18)	0.63451 (14)	0.83922 (7)	0.0348 (3)
O2	0.74679 (17)	0.43625 (13)	0.73285 (7)	0.0328 (2)
O1W	0.3763 (2)	0.14191 (15)	0.71007 (9)	0.0458 (3)
H11W	0.4752	0.1851	0.7335	0.069*
H12W	0.3733	0.0648	0.7150	0.069*
O4	0.6568 (2)	0.30677 (17)	0.80791 (9)	0.0540 (4)
N3	0.3959 (2)	0.17271 (16)	0.57183 (8)	0.0341 (3)
H3	0.3685	0.1444	0.6093	0.041*
N1	0.7725 (2)	0.94662 (17)	0.87119 (10)	0.0384 (3)
H1	0.7315	0.8751	0.8355	0.046*
O8	1.37739 (19)	0.86355 (16)	0.72888 (11)	0.0498 (4)
O7	1.3921 (2)	0.57864 (17)	0.69266 (11)	0.0538 (4)
N4	0.1730 (2)	-0.07793 (18)	0.56136 (9)	0.0373 (3)
C38	0.1450 (3)	-0.12824 (19)	0.43043 (10)	0.0331 (3)
O3	0.8676 (3)	0.51235 (19)	0.91931 (8)	0.0569 (5)
O2W	0.1152 (3)	0.2843 (3)	0.77819 (13)	0.0746 (6)
H21W	0.1844	0.2365	0.7558	0.112*
H22W	0.1286	0.3634	0.7671	0.112*
C35	0.3281 (2)	0.08860 (17)	0.50549 (9)	0.0281 (3)
C39	0.2123 (2)	-0.04345 (17)	0.49944 (9)	0.0281 (3)
N2	0.5418 (3)	0.71517 (19)	0.88560 (10)	0.0434 (4)
C19	0.7309 (3)	0.9395 (2)	0.93762 (11)	0.0372 (4)
C37	0.1925 (3)	-0.0818 (2)	0.36847 (11)	0.0420 (4)
H37	0.1485	-0.1392	0.3229	0.050*
C14	0.8024 (3)	1.0547 (3)	0.99620 (13)	0.0499 (6)
C4	1.2584 (2)	0.61592 (18)	0.70996 (10)	0.0320 (3)
C40	0.0318 (3)	-0.2575 (2)	0.42663 (13)	0.0446 (4)
H40	-0.0154	-0.3182	0.3822	0.054*
C34	0.3723 (2)	0.13395 (18)	0.44406 (10)	0.0318 (3)
C2	0.7435 (2)	0.41114 (18)	0.79622 (9)	0.0321 (3)

Annexes

C1	0.8600 (2)	0.52610 (19)	0.85869 (9)	0.0340 (3)
C36	0.3009 (3)	0.0447 (2)	0.37469 (11)	0.0407 (4)
H36	0.3288	0.0734	0.3335	0.049*
C41	-0.0080 (3)	-0.2929 (2)	0.48882 (15)	0.0476 (5)
H41	-0.0821	-0.3781	0.4873	0.057*
C3	1.2477 (2)	0.77559 (17)	0.72828 (9)	0.0299 (3)
C33	0.4847 (3)	0.2664 (2)	0.45413 (13)	0.0420 (4)
H33	0.5151	0.2995	0.4144	0.050*
C42	0.0644 (3)	-0.1991 (2)	0.55492 (13)	0.0454 (5)
H42	0.0340	-0.2237	0.5968	0.055*
C11	0.8738 (3)	1.0591 (2)	0.85874 (16)	0.0514 (5)
H11	0.8988	1.0588	0.8123	0.062*
C18	0.6142 (3)	0.8174 (2)	0.94577 (11)	0.0386 (4)
C13	0.9086 (3)	1.1734 (3)	0.98234 (18)	0.0643 (8)
H13	0.9566	1.2511	1.0203	0.077*
C31	0.5026 (3)	0.2965 (2)	0.58079 (12)	0.0435 (4)
H31	0.5466	0.3504	0.6270	0.052*
C12	0.9420 (4)	1.1765 (3)	0.9146 (2)	0.0629 (8)
H12	1.0097	1.2564	0.9058	0.075*
C32	0.5492 (3)	0.3466 (2)	0.52189 (14)	0.0462 (5)
H32	0.6237	0.4339	0.5285	0.055*
C16	0.6532 (4)	0.9318 (4)	1.07515 (13)	0.0674 (9)
H16	0.6295	0.9284	1.1214	0.081*
C17	0.5736 (3)	0.8137 (3)	1.01558 (13)	0.0537 (6)
C20	0.4515 (4)	0.6975 (4)	1.02191 (18)	0.0654 (8)
H20	0.4219	0.6897	1.0669	0.078*
C15	0.7596 (4)	1.0453 (4)	1.06606 (14)	0.0715 (10)
H15	0.8068	1.1197	1.1058	0.086*
C21	0.3761 (4)	0.5954 (4)	0.9615 (2)	0.0676 (9)
H21	0.2924	0.5186	0.9646	0.081*
C22	0.4267 (4)	0.6083 (3)	0.89497 (17)	0.0560 (6)
H22	0.3759	0.5369	0.8545	0.067*

Tableau 2 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å^2)

Annexes

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Sn1	0.02282 (5)	0.02512 (5)	0.02485 (5)	-0.00134 (3)	0.00367 (3)	0.00609 (3)
F1	0.0502 (7)	0.0481 (6)	0.0245 (5)	-0.0042 (5)	0.0034 (4)	0.0069 (4)
F2	0.0361 (6)	0.0488 (7)	0.0491 (7)	0.0109 (5)	0.0075 (5)	0.0130 (5)
O6	0.0294 (6)	0.0248 (5)	0.0520 (8)	0.0034 (4)	0.0073 (5)	0.0049 (5)
O5	0.0260 (5)	0.0239 (5)	0.0411 (6)	-0.0003 (4)	0.0081 (4)	0.0072 (4)
O1	0.0362 (6)	0.0358 (6)	0.0261 (5)	-0.0082 (5)	-0.0034 (4)	0.0087 (4)
O2	0.0351 (6)	0.0298 (5)	0.0278 (5)	-0.0081 (4)	0.0002 (4)	0.0075 (4)
O1W	0.0527 (9)	0.0350 (7)	0.0442 (8)	0.0011 (6)	-0.0025 (6)	0.0070 (6)
O4	0.0638 (10)	0.0460 (8)	0.0437 (8)	-0.0218 (7)	-0.0012 (7)	0.0201 (6)
N3	0.0367 (7)	0.0321 (6)	0.0306 (7)	0.0044 (6)	-0.0026 (5)	0.0060 (5)
N1	0.0380 (8)	0.0329 (7)	0.0420 (8)	0.0068 (6)	0.0027 (6)	0.0055 (6)
O8	0.0290 (6)	0.0375 (7)	0.0840 (12)	-0.0039 (5)	0.0117 (7)	0.0227 (7)
O7	0.0309 (7)	0.0444 (8)	0.0830 (13)	0.0097 (6)	0.0168 (7)	0.0043 (8)
N4	0.0397 (8)	0.0414 (8)	0.0320 (7)	0.0031 (6)	0.0056 (6)	0.0147 (6)
C38	0.0358 (8)	0.0296 (7)	0.0319 (8)	0.0060 (6)	0.0033 (6)	0.0041 (6)
O3	0.0791 (12)	0.0533 (9)	0.0307 (7)	-0.0147 (8)	-0.0049 (7)	0.0190 (6)
O2W	0.0747 (14)	0.0700 (13)	0.0868 (16)	0.0216 (11)	0.0236 (12)	0.0244 (12)
C35	0.0293 (7)	0.0269 (6)	0.0279 (7)	0.0057 (5)	0.0021 (5)	0.0067 (5)
C39	0.0296 (7)	0.0272 (6)	0.0276 (7)	0.0051 (5)	0.0034 (5)	0.0073 (5)
N2	0.0445 (9)	0.0417 (8)	0.0444 (9)	0.0052 (7)	0.0112 (7)	0.0116 (7)
C19	0.0347 (8)	0.0392 (8)	0.0366 (9)	0.0160 (7)	-0.0002 (7)	0.0025 (7)
C37	0.0521 (11)	0.0430 (9)	0.0278 (8)	0.0074 (8)	0.0044 (7)	0.0040 (7)
C14	0.0442 (11)	0.0496 (11)	0.0488 (11)	0.0263 (9)	-0.0095 (9)	-0.0097 (9)
C4	0.0251 (6)	0.0322 (7)	0.0365 (8)	0.0040 (5)	0.0039 (6)	0.0048 (6)
C40	0.0458 (10)	0.0315 (8)	0.0485 (11)	-0.0006 (7)	-0.0002 (9)	0.0019 (7)
C34	0.0326 (7)	0.0319 (7)	0.0336 (8)	0.0065 (6)	0.0052 (6)	0.0126 (6)
C2	0.0318 (7)	0.0295 (7)	0.0323 (8)	-0.0032 (6)	0.0017 (6)	0.0096 (6)
C1	0.0364 (8)	0.0351 (8)	0.0280 (7)	-0.0017 (6)	-0.0008 (6)	0.0107 (6)
C36	0.0493 (11)	0.0452 (10)	0.0299 (8)	0.0083 (8)	0.0085 (7)	0.0132 (7)
C41	0.0413 (10)	0.0345 (9)	0.0663 (15)	-0.0009 (8)	0.0058 (10)	0.0169 (9)
C3	0.0247 (6)	0.0304 (7)	0.0340 (8)	0.0000 (5)	0.0035 (5)	0.0107 (6)
C33	0.0397 (9)	0.0378 (9)	0.0524 (11)	0.0030 (7)	0.0051 (8)	0.0226 (8)
C42	0.0431 (10)	0.0488 (11)	0.0502 (12)	0.0031 (8)	0.0097 (9)	0.0268 (9)
C11	0.0472 (11)	0.0393 (10)	0.0687 (15)	0.0053 (9)	0.0047 (11)	0.0182 (10)
C18	0.0381 (9)	0.0475 (10)	0.0365 (9)	0.0196 (8)	0.0083 (7)	0.0135 (8)

Annexes

C13	0.0465 (12)	0.0396 (11)	0.089 (2)	0.0161 (9)	-0.0202 (13)	-0.0156 (12)
C31	0.0424 (10)	0.0337 (8)	0.0468 (11)	0.0016 (7)	-0.0093 (8)	0.0039 (7)
C12	0.0479 (13)	0.0353 (10)	0.097 (2)	0.0049 (9)	-0.0090 (13)	0.0082 (12)
C32	0.0422 (10)	0.0320 (8)	0.0613 (14)	-0.0015 (7)	-0.0059 (9)	0.0158 (8)
C16	0.0764 (19)	0.106 (2)	0.0317 (10)	0.055 (2)	0.0093 (11)	0.0119 (13)
C17	0.0553 (13)	0.0818 (17)	0.0437 (11)	0.0435 (13)	0.0177 (10)	0.0291 (11)
C20	0.0622 (16)	0.096 (2)	0.0682 (18)	0.0431 (16)	0.0308 (14)	0.0528 (18)
C15	0.0694 (18)	0.095 (2)	0.0416 (12)	0.0514 (18)	-0.0135 (12)	-0.0184 (14)
C21	0.0545 (15)	0.0725 (18)	0.103 (3)	0.0248 (14)	0.0331 (16)	0.0581 (19)
C22	0.0503 (13)	0.0489 (12)	0.0733 (17)	0.0066 (10)	0.0125 (12)	0.0249 (12)

Tableau 3 : Détails des paramètres de géométrie (Å, °)

Sn1—F1	1.9483 (11)	C37—C36	1.360 (3)
Sn1—F2	1.9643 (12)	C37—H37	0.9300
Sn1—O2	2.0654 (12)	C14—C13	1.408 (4)
Sn1—O1	2.0694 (13)	C14—C15	1.430 (4)
Sn1—O5	2.0713 (11)	C4—C3	1.554 (2)
Sn1—O6	2.0967 (13)	C40—C41	1.365 (3)
O6—C4	1.304 (2)	C40—H40	0.9300
O5—C3	1.293 (2)	C34—C33	1.410 (3)
O1—C1	1.309 (2)	C34—C36	1.430 (3)
O2—C2	1.300 (2)	C2—C1	1.552 (2)
O1W—H11W	0.8500	C36—H36	0.9300
O1W—H12W	0.7851	C41—C42	1.401 (4)
O4—C2	1.211 (2)	C41—H41	0.9300
N3—C31	1.324 (3)	C33—C32	1.366 (3)
N3—C35	1.362 (2)	C33—H33	0.9300

Annexes

N3—H3	0.8600	C42—H42	0.9300
N1—C11	1.331 (3)	C11—C12	1.382 (4)
N1—C19	1.358 (3)	C11—H11	0.9300
N1—H1	0.8600	C18—C17	1.412 (3)
O8—C3	1.213 (2)	C13—C12	1.357 (5)
O7—C4	1.208 (2)	C13—H13	0.9300
N4—C42	1.318 (3)	C31—C32	1.387 (3)
N4—C39	1.356 (2)	C31—H31	0.9300
C38—C39	1.403 (2)	C12—H12	0.9300
C38—C40	1.407 (3)	C32—H32	0.9300
C38—C37	1.426 (3)	C16—C15	1.332 (5)
O3—C1	1.202 (2)	C16—C17	1.445 (4)
O2W—H21W	0.8544	C16—H16	0.9300
O2W—H22W	0.8490	C17—C20	1.397 (4)
C35—C34	1.404 (2)	C20—C21	1.366 (5)
C35—C39	1.430 (2)	C20—H20	0.9300
N2—C22	1.320 (3)	C15—H15	0.9300
N2—C18	1.359 (3)	C21—C22	1.396 (4)
C19—C14	1.405 (3)	C21—H21	0.9300
C19—C18	1.429 (3)	C22—H22	0.9300
F1—Sn1—F2	93.65 (6)	O4—C2—C1	120.44 (17)
F1—Sn1—O2	89.32 (5)	O2—C2—C1	115.47 (14)
F2—Sn1—O2	102.46 (6)	O3—C1—O1	124.77 (18)
F1—Sn1—O1	167.86 (5)	O3—C1—C2	120.71 (16)
F2—Sn1—O1	94.05 (6)	O1—C1—C2	114.53 (15)
O2—Sn1—O1	79.87 (5)	C37—C36—C34	120.47 (18)
F1—Sn1—O5	98.07 (5)	C37—C36—H36	119.8
F2—Sn1—O5	89.26 (5)	C34—C36—H36	119.8
O2—Sn1—O5	165.77 (5)	C40—C41—C42	119.11 (19)
O1—Sn1—O5	91.40 (5)	C40—C41—H41	120.4
F1—Sn1—O6	86.51 (6)	C42—C41—H41	120.4
F2—Sn1—O6	167.97 (5)	O8—C3—O5	125.14 (17)
O2—Sn1—O6	89.58 (5)	O8—C3—C4	119.58 (16)
O1—Sn1—O6	87.91 (6)	O5—C3—C4	115.28 (13)
O5—Sn1—O6	78.81 (5)	C32—C33—C34	120.43 (19)

Annexes

C4—O6—Sn1	114.96 (11)	C32—C33—H33	119.8
C3—O5—Sn1	115.89 (10)	C34—C33—H33	119.8
C1—O1—Sn1	115.04 (11)	N4—C42—C41	123.9 (2)
C2—O2—Sn1	114.96 (10)	N4—C42—H42	118.0
H11W—O1W—H12W	101.8	C41—C42—H42	118.0
C31—N3—C35	122.39 (18)	N1—C11—C12	120.3 (3)
C31—N3—H3	118.8	N1—C11—H11	119.8
C35—N3—H3	118.8	C12—C11—H11	119.8
C11—N1—C19	123.1 (2)	N2—C18—C17	123.7 (2)
C11—N1—H1	118.5	N2—C18—C19	118.21 (18)
C19—N1—H1	118.5	C17—C18—C19	118.0 (2)
C42—N4—C39	116.73 (18)	C12—C13—C14	121.1 (2)
C39—C38—C40	116.83 (18)	C12—C13—H13	119.4
C39—C38—C37	119.91 (17)	C14—C13—H13	119.4
C40—C38—C37	123.26 (18)	N3—C31—C32	120.66 (19)
H21W—O2W—H22W	107.4	N3—C31—H31	119.7
N3—C35—C34	119.21 (15)	C32—C31—H31	119.7
N3—C35—C39	119.68 (15)	C13—C12—C11	119.0 (3)
C34—C35—C39	121.10 (15)	C13—C12—H12	120.5
N4—C39—C38	124.10 (16)	C11—C12—H12	120.5
N4—C39—C35	117.43 (15)	C33—C32—C31	119.30 (19)
C38—C39—C35	118.46 (15)	C33—C32—H32	120.3
C22—N2—C18	116.3 (2)	C31—C32—H32	120.3
N1—C19—C14	118.3 (2)	C15—C16—C17	122.2 (2)
N1—C19—C18	119.52 (18)	C15—C16—H16	118.9
C14—C19—C18	122.1 (2)	C17—C16—H16	118.9
C36—C37—C38	121.26 (18)	C20—C17—C18	117.1 (3)
C36—C37—H37	119.4	C20—C17—C16	124.1 (3)
C38—C37—H37	119.4	C18—C17—C16	118.7 (3)
C19—C14—C13	118.0 (2)	C21—C20—C17	119.4 (2)
C19—C14—C15	117.9 (3)	C21—C20—H20	120.3
C13—C14—C15	124.1 (3)	C17—C20—H20	120.3
O7—C4—O6	125.20 (17)	C16—C15—C14	121.1 (3)
O7—C4—C3	120.42 (16)	C16—C15—H15	119.5
O6—C4—C3	114.38 (14)	C14—C15—H15	119.5
C41—C40—C38	119.3 (2)	C20—C21—C22	118.9 (3)

Annexes

C41—C40—H40	120.3	C20—C21—H21	120.5
C38—C40—H40	120.3	C22—C21—H21	120.5
C35—C34—C33	117.99 (17)	N2—C22—C21	124.4 (3)
C35—C34—C36	118.78 (16)	N2—C22—H22	117.8
C33—C34—C36	123.22 (18)	C21—C22—H22	117.8
O4—C2—O2	124.09 (17)		

ملخص

تم إجراء البحث في وحدة البحث كيمياء المحيط الجزيئية الهيكلية بجامعة قسنطينة 1 الغرض من هذا العمل هو انشاء مواد هجينة جديدة تتكون في نظامين مختلفين. قمنا بتصنيع أحد عشر مركبًا جديدًا في وجود أمينات عضوية. تم إجراء الدراسة التحليلية الهيكلية والطيفية لهذه المركبات باستخدام عدة تقنيات: الأشعة تحت الحمراء ، الأشعة فوق البنفسجية المرئية ، EDX إلى جانب MEB ، حيود الأشعة السينية ودراسة خاصة سطح هيرشفلد خصائص البصرية غير الخطية لأحد المركبات. أدت هذه التحقيقات على هذا النوع من المركبات الهجينة إلى تحضير عدة مركبات جديدة قائمة على القصدير مع مواد عضوية مختلفة

الكلمات الدالة

، سطح هرشفلد المركبات الهجينة ، الأمينات ، الأشعة تحت الحمراء الأشعة فوق البنفسجية ، حيود الأشعة السينية ، البصرييات

ABSTRACT:

The research work was carried out at the Environmental and Structural Molecular Chemistry Research unit of the University Constantine 1.

The purpose of this works is the synthesis of new hybrid materials formed in two different systems $[SnCl_6 [RH]_n^{n+} n H_2O]$ and $[Sn X_n (C_2O_4)_n, [RH]_n^{n+}, n H_2O]$ X= Cl, F. We have synthesized eleven new compounds in the presence of organic amine. The study structural and spectroscopic analysis of these compounds was carried using several techniques: infrared, UV-visible, EDX coupled with MEB, X-ray diffraction and study of Hirshfeld surface and nonlinear optical property of one of the compounds. These investigations on this type of hybrid compounds led to the preparation of several new tin-based phases with different organic matrices.

Key words:

- Hybrid compounds, Amines, infrared, UV-visible, EDX coupled with MEB, Hirshfeld surface, X-rays diffraction, nonlinear optics.

RESUME :

Ce travail a été réalisé à l'unité de recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, UR-CHEMS de l'université des frères Mentouri Constantine 1.

Il est consacré à la synthèse de nouveaux matériaux hybrides dans les systèmes $[\text{SnCl}_6 [\text{RH}]_n^{n+} \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Sn X}_n (\text{C}_2\text{O}_4)_n [\text{RH}]_n^{n+} \cdot n \text{H}_2\text{O}]$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{F}$. Onze nouveaux composés ont été obtenus avec des matrices organiques à base d'amine. Ces complexes ont été caractérisés par différentes méthodes (spectroscopie IR, UV-visible ; MEB/EDX ; diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudres ; étude des surfaces d'Hirshfeld et propriétés optiques non linéaire). Des tests sur les activités antifongiques et antioxydantes sur un certain nombre des composés obtenus ont montré que ces derniers présentent de bonnes activités antifongiques.

Mots-Clés :

Composés hybrides, Amines, Infrarouge, UV-visible, EDX/MEB, Diffraction des rayons X, Surface d'Hirshfeld, Optique non linéaire.